

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy SALLAVUARD

Ingénieur E. F. T.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES OXYDES, SULFURES ET OXYSULFURES SIMPLES ET MIXTES DES LANTHANIDES ET DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES

Soutenue le 27 Septembre 1971, devant la Commission d'Examen,

MM. R.A. PÂRIS	Président
J. CUEILLERON	} Examineurs
M ^{me} F. GAUMÉ-MAHN ..	
MM. J. PÂRIS	
J. FLAHAUT	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, qual Gailleton, 42

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552617_0005

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy SALLAVUARD

Ingénieur E. F. T.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES OXYDES, SULFURES ET OXYSULFURES SIMPLES ET MIXTES DES LANTHANIDES ET DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES

Soutenue le 27 Septembre 1971, devant la Commission d'Examen,

MM. R.A. PÂRIS Président

J. CUEILLERON

M^{me} F. GAUMÉ-MAHN ..

MM. J. PÂRIS

J. FLAHAUT

} Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1971

THÈSE

présentée

À L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par

GUY SALLAVARD

né le 15/11/1945

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES OXYDES, SULFURES ET OXYSULFURES SIMPLES ET MIXTES DES LANTHANIDES ET DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES



Soutenue le 27 Septembre 1971, devant la Commission d'Examen,

Président : M. R. A. VAN DER
J. G. B. VAN DER
M. R. A. VAN DER
M. R. A. VAN DER
M. R. A. VAN DER

Imprimé par : M. R. A. VAN DER
27, rue de la République, 69

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé

Institut Régional d'Education Physique
et Sportive

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie

M. le Professeur J. CHANEL

U.E.R. de Physique nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

Institut Universitaire de Technologie I

M. le Professeur L. FEUVRAIS

Institut Universitaire de Technologie II

M. J. GALLET

Observatoire

M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

U.E.R. de CHIMIE - BIOCHIMIE

Professeurs

MM.

M. PRETTRE	Chimie industrielle
C. COURTY	Chimie-Physique
R. PARIS	Chimie Minérale
J. CHOPIN	Chimie biologique
J. CUEILLERON	Chimie
C. EYRAUD	Chimie appliquée
J. DREUX	Chimie organique
S. TEICHNER	Chimie industrielle
J.C. MERLIN	Chimie analytique
R. COHEN-ADAD	Chimie
J. GAUTHIER	Chimie
J. GERMAIN	Chimie
G. DESCOTES	Chimie organique
M ^{le} D. GAUTHERON	Chimie biologique

Professeurs sans Chaire

G. MICHEL	Biochimie
J. TOUSSET	Chimie
A. LAURENT	Chimie organique
M ^{le} G. THOMAS	Chimie analytique

Maitres de Conférences

G. VALLET	Chimie macromoléculaire
J. HUET	Chimie
M. CHASTRETTE	Chimie
J. PARIS	Chimie
J. GORE	Chimie organique
A. TRANQUARD	Chimie

A mes Parents

A ma femme

A mon Maître,

Monsieur René A. P[^]ARIS

Professeur à l'Université Claude Bernard - LYON I

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université Claude Bernard de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur René A. PARIS.

Qu'il nous soit permis de lui témoigner ici notre respectueuse gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire, la confiance et l'intérêt qu'il n'a cessé de manifester à notre égard et les vastes connaissances dont il a su nous faire bénéficier.

C'est grâce à l'appui de la Compagnie Française de Raffinage, que ce travail a été effectué. Que ses directeurs scientifiques, Messieurs FEBVAY et GISLON, trouvent ici l'expression de notre reconnaissance.

Monsieur le Professeur FLAHAUT, de la Faculté de Pharmacie de Paris, nous a fait l'honneur de juger notre travail en nous apportant la caution de sa haute compétence. Nous lui en exprimons notre respectueuse reconnaissance.

Nos remerciements vont également à Madame F. GAUME-MAHN, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a bien voulu participer à notre Jury et nous faire bénéficier de sa grande expérience en matière de Physico-chimie des composés luminescents. Dans le cadre de la collaboration qui s'est établie avec son Equipe de recherches, nous avons pu bénéficier des travaux de Messieurs JACQUIER et BOULON avec lesquels nous avons eu de très amicaux et fructueux échanges.

Nous sommes très reconnaissant à Monsieur le Professeur CUEILLERON de l'Université Claude Bernard, d'avoir bien voulu examiner notre mémoire et faire partie de notre Jury.

Nous ne saurions omettre de remercier Monsieur Jacques P[^]ARIS, Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à notre travail tout au long de sa réalisation, ni Monsieur COMES, dont nous avons apprécié la collaboration technique.

Nous exprimons enfin notre cordiale sympathie à tous nos camarades présents au Laboratoire, sans oublier ceux qui l'ont déjà quitté.

INTRODUCTION

Le nom de " terres rares " a été donné au XIX^e siècle à un groupe d'éléments de propriétés très voisines que les chimistes du XX^e siècle ont appelé les lanthanides du nom du premier terme de la série : le lanthane.

Cette dénomination est préférable à la précédente qui est doublement impropre. En effet, il ne s'agit pas de " terres " qui désignaient, dans le langage chimique ancien les oxydes basiques insolubles tels que la chaux et d'autre part, ces éléments ne sont pas rares car, comme l'indique le tableau I, la comparaison des concentrations des terres rares avec celle d'autres éléments d'usage courant, montre que la plus abondante d'entre elles dans la croûte terrestre, le cérium, se rencontre en proportion du même ordre de grandeur que le cuivre et le zinc tandis que la plus rare, le thulium, est quatre fois plus abondante que l'argent et cent fois plus que l'or.

Il faut cependant reconnaître que l'appellation peut se trouver justifiée par le fait que si les minéraux contenant des terres rares sont nombreux, trois surtout sont exploités comme minerais : la monazite, la

Tableau I

Pourcentages de la croûte terrestre en éléments des terres
rares comparés à ceux de quelques éléments d'usage courant

Nom	Symbole	Numéro atomique	Proportion en %
Lanthane	La	57	0,0018
Cérium	Ce	58	0,0046
Praséodyme	Pr	59	0,00055
Néodyme	Nd	60	0,0024
Prométhium	Pm	61	0
Samarium	Sm	62	0,00065
Europium	Eu	63	0,00005
Gadolinium	Gd	64	0,000064
Terbium	Tb	65	0,00009
Dysprosium	Dy	66	0,00050
Holmium	Ho	67	0,00012
Erbium	Er	68	0,00040
Thulium	Tm	69	0,00004
Ytterbium	Yb	70	0,00027
Lutécium	Lu	71	0,00008
Oxygène	O	16	49,50
Zinc	Zn	30	0,0130
Cuivre	Cu	29	0,0100
Mercure	Hg	80	0,0001
Argent	Ag	47	0,00001
Or	Au	79	0,0000005

bastnaesite et le xénotime parfois dispersés et de faible teneur.

La préparation industrielle des terres rares implique d'abord l'isolement de l'ensemble des éléments lanthanidiques contenus dans le minerai traité puis la séparation des divers éléments les uns des autres. La première étape est rendue difficile par la présence dans le minerai de nombreux éléments étrangers de propriétés voisines de celles des lanthanides et en fortes proportions. Du fait de la variété des minerais il n'existe pas de méthode commune d'attaque et de nombreux procédés industriels ont été proposés. La séparation des éléments les uns des autres est une entreprise délicate puisque tous ont, du fait de l'identité de la couche électronique externe, des propriétés chimiques très voisines.

Le problème ne fut élégamment résolu que par l'utilisation des résines échangeuses d'ions et des procédés d'extraction par les solvants organiques qui permettent, en les utilisant de manière combinée ou séparément, d'obtenir toute la série des lanthanides dans un état de haute pureté. La méthode de séparation par extraction par solvant a presque éliminé tous les autres procédés car elle a l'avantage sur eux, de posséder deux qualités éminemment industrielles : la souplesse et la continuité permettant l'automatisation. Les extractions conduisent à la récupération des terres rares en solutions aqueuses dans lesquelles elles se trouvent généralement sous forme de nitrates.

Etant donnée la difficulté de sécher ces nitrates et d'obtenir ainsi un produit de composition constante et reproductible, ils sont toujours calcinés à l'air à une température élevée de façon à aboutir aux oxydes Ln_2O_3 sauf pour les trois éléments susceptibles d'exister à une valence supérieure : cérium, praséodyme et terbium pour lesquels on obtient respectivement les oxydes CeO_2 , Pr_6O_{11} et Tb_4O_7 . On est sûr de cette manière, d'obtenir un produit de composition définie et reproductible car ces oxydes sont très stables et réfractaires (leurs points de fusion sont compris entre 2300 et 2400°C). Nous avons utilisé, pour ce travail, des oxydes lanthanidiques ainsi préparés par la Société PECHINEY - St. GOBAIN qui nous a aimablement approvisionné et que nous tenons à remercier ici.

Si cette méthode de fabrication, terminée par une calcination poussée présente certains avantages tels que la stabilité et la reproductibilité, elle impose à l'utilisateur de ces oxydes certaines obligations lourdes de conséquences. En effet, ces oxydes préparés et maintenus longtemps à haute température sont très cristallisés et donc très peu réactifs. Il faudra, pour les faire réagir avec d'autres solides ou avec des gaz, opérer de même, à haute température et pendant des temps longs si on veut aboutir à des réactions complètes. Ainsi pour préparer un oxyde mixte contenant une terre rare et un autre métal par réaction mutuelle des deux oxydes, il importe de maintenir de façon prolongée à température élevée les oxydes de départ pour réaliser une diffusion totale des composants. Lorsqu'on se propose de préparer un sulfure simple de terre rare par sulfuration de ce même oxyde à l'aide d'un agent sulfurant tel que le sulfure de carbone ou l'hydrogène sulfuré, il sera nécessaire d'opérer à haute température et pendant longtemps pour être assuré de la totale transformation de l'oxyde initial et de son absence dans le produit de la réaction.

Les inconvénients de ces méthodes de hautes températures sont les suivants :

- Tout d'abord certaines phases métastables échappent à l'investigation du fait que si elles se forment transitoirement à des températures basses ou moyennes, elles se transforment ensuite en phases plus stables.

- Un autre inconvénient est que les produits de telles réactions à haute température sont très cristallisés ce qui constitue un avantage si on veut en étudier la structure ou certaines propriétés physiques mais leur réactivité en est très affaiblie et ils ne pourront être utilisés comme matière première de nouvelles réactions ni comme catalyseurs ni pour certaines propriétés liées à la finesse du grain. Enfin, si on essaie de limiter ces contraintes de température et de temps, on n'aboutit pas à des produits de pureté suffisante pour que des propriétés physiques " exigeantes en pureté " telles que les propriétés optiques ou magnétiques puissent être correctement étudiées et exploitées.

Il nous est donc apparu qu'une méthode permettant de réaliser ces synthèses à basse température en partant d'un produit initial autre que l'oxyde commercial pouvait être féconde et nous avons été tout naturellement conduits à faire appel à des complexes organiques permettant de préparer aisément des précurseurs simples et mixtes. L'observation de la décomposition à l'air de tels complexes à base de terres rares a révélé la succession de diverses étapes intermédiaires dont une a retenu notre attention. Il s'agit d'une étape correspondant à un composé oxy-carbonaté dont la stabilité est suffisante pour être marquée par un palier sur la courbe d'analyse thermogravimétrique. D'autre part la composition de ce produit s'étant révélée constante et son état de cristallisation fort peu avancé, nous l'avons retenu comme produit de départ de nos synthèses. Etant très peu cristallisé donc très réactif, ce produit est très sensible aux agents de sulfuration par exemple et de telles réactions pourront être conduites et **menées** à leur terme sans qu'il soit besoin de poursuivre les traitements pendant de longues durées. Ayant découvert ce principe de synthèse, nous avons tenté de l'appliquer dans différentes situations où les résultats existants nous paraissaient susceptibles d'améliorations.

Nous exposerons dans un premier chapitre l'élaboration et l'identification du composé oxycarbonaté de départ puis, dans un second chapitre nous décrirons brièvement les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour sa mise en oeuvre dans le but de préparer et d'identifier des oxydes et des sulfures lanthanidiques. Les chapitres suivants seront consacrés à la description des exemples d'application de cette méthode à la synthèse de ces oxydes et de ces sulfures. Le premier de ces exemples est celui des oxydes mixtes gallium-terre rare qui fera l'objet de chapitre III. Il fait particulièrement ressortir l'avantage des synthèses effectuées à basse température qui ont permis d'identifier et d'isoler des phases nouvelles. Une autre série d'exemples est celle des sulfures simples et mixtes à base de lanthanides parmi lesquels de nouvelles phases ont pu être observées et de nombreuses autres préparées dans des conditions intéressantes.

Ils seront décrits aux chapitres IV et V tandis que le sixième et dernier chapitre sera consacré aux oxysulfures pour lesquels notre méthode comporte deux variantes qui permettent de synthétiser tous les oxysulfures et leurs solutions solides.

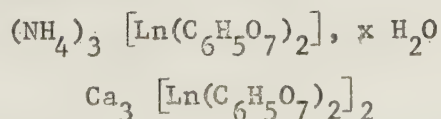
CHAPITRE PREMIER

LE PRECURSEUR

Nous avons évoqué, dans notre introduction les inconvénients des méthodes classiques de synthèse d'oxydes et de sulfures à base d'éléments lanthanidiques. Dans le but d'améliorer la connaissance et l'utilisation de ces familles de composés en proposant de nouvelles méthodes pour les préparer, nous avons fait appel au principe très général de pyrolyse des composés organiques dont J. PARIS (1) démontra l'intérêt dès 1963. De nombreux travaux ont déjà été réalisés dans notre laboratoire pour appliquer cette découverte à la préparation d'oxydes à partir des complexes oxaliques (2) (3), formiques et acétiques (4) et citriques (5) (6), à la préparation de nitrures (7) et de sulfures (8) (9). Bien que n'étant pas une application immédiate de cette méthode, notre travail se situe dans cette ligne car nous exploitons l'une des caractéristiques essentielles de cette technique originale qui est la possibilité de réaliser des complexes mixtes contenant une ou plusieurs terres rares alliées à un ou plusieurs atomes d'autres métaux.

I-1 - CHOIX DU COMPLEXE DE DÉPART

Le choix que nous avons à faire parmi les divers agents capables de complexer les éléments des terres rares (10) a été guidé par celui de G. SZABO (5) qui avait lui-même été orienté vers l'acide citrique par les travaux de RYABCHIKOV et THERENT'EVA (11) (12). Ces auteurs avaient isolé, à l'état solide, des complexes mixtes contenant une terre rare et un cation alcalin ou alcalino-terreux tels que :



Il a été démontré d'autre part (5) que l'acide citrique était capable de former des citrates mixtes analogues aux précédents mais contenant certains éléments trivalents. L'acide citrique nous parut donc apte à répondre à nos

exigences qui étaient la préparation de complexes contenant des terres rares et des éléments trivalents tels que l'aluminium, le gallium ou le vanadium, ou des éléments bivalents comme le zinc, le magnésium ou le cadmium. Il nous a donc fallu faire préalablement une étude de ces citrates simples et mixtes. Les résultats de cette étude font l'objet des paragraphes suivants dans lesquels se trouvent conjointement résumées les connaissances actuelles sur ces produits.

I-2 - CITRATES SIMPLES DES TERRES RARES

I-2-1 - Préparation

Différents auteurs ont étudié la précipitation plus ou moins complète du citrate lanthanidique lors de l'addition d'un citrate alcalin à une solution d'un sel de terre rare tel que le nitrate, le chlorure ou l'acétate. L'étude de cette réaction en fonction du pH a été faite par TEVEBAUGH (13) qui a montré que l'addition de citrate de sodium à une solution de chlorure de terre rare légère, provoque d'abord une précipitation et une baisse du pH jusqu'à ce que le rapport terre rare sur ion citrate soit égal à 1. Au delà de cette limite, le pH augmente rapidement et le précipité se redissout. D'autre part BERTIN-BATSCH (14) a constaté que le précipité de citrate cérique apparaît à $\text{pH} = 2,9$ et disparaît dès $\text{pH} = 5,16$. Les citrates des terres rares ainsi préparés, sont plus ou moins hydratés et le taux d'hydratation varie selon les auteurs car les protocoles opératoires ne sont pas les mêmes. RYABCHIKOV et TEREENT'EVA (11) indiquent pour les terres cériques 3,5 molécules d'eau par molécule de citrate tandis que SKORIK et SEREBRENNIKOV (15) trouvent pour les mêmes composés 3,5 ou 4 molécules d'eau. D'autres auteurs ont préparé pour chaque citrate plusieurs hydrates ; c'est ainsi que selon AMBROGHII et LUCKINKOVA (16) le citrate de lanthane peut former des hydrates à 4,5 ; 3,5 ; 3 ; 2,5 ; 2 ; et 1 H_2O .

Nous avons préparé nos citrates de terres rares en faisant agir le citrate triammonique sur une solution de nitrate de terre rare obtenue par attaque de l'oxyde commercial par l'acide nitrique. Cette attaque est

lente car l'oxyde, très cristallisé est résistant à l'action de l'acide ; il est souvent nécessaire d'opérer à chaud en présence d'un excès d'acide qu'il convient ensuite d'éliminer en faisant évaporer la solution plusieurs fois. Le citrate triammonique est obtenu en neutralisant le citrate commercial $(\text{NH}_4)_2 \text{H} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ par l'ammoniaque.

Les deux solutions, contenant les quantités d'ion du lanthanide et d'ion citrate dans le rapport 1 : 1, sont mélangées sous vive agitation. Le précipité obtenu est ensuite lavé jusqu'à disparition des ions nitrate puis séché et dosé. Les taux d'hydratation des produits ainsi obtenus sont donnés dans le tableau II.

Tableau II

Taux d'hydratation de nos citrates
de terres rares Ln $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_x \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Yb	Y
	3										
x	3,5	3,5	3,5	3,5	4	4	4	4	4	4	3,5
	4			6,5	4,5			5			

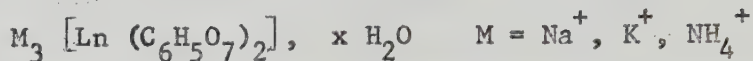
Ces composés se présentent sous forme de poudre blanche ou très claire (Nd, Pr, Sm, Er) de densité variable et amorphes aux rayons X.

I-2-2 - Solubilité des citrates des terres rares

C'est grâce à leur faible solubilité dans l'eau que ces citrates ont été facilement préparés. Le produit de solubilité du citrate de cérium est donné par BERTIN-BATSCH (14) :

$$s = [\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}] = 10^{-8,4}$$

Ils sont, par contre, solubles dans les bases classiques telles que l'ammoniaque ou la soude par formation de complexes comme l'indiquent STEPANOV et MERKULOVA (17).



Cette dernière forme peut être obtenue par dissolution du citrate simple de terre rare dans une solution de citrate alcalin. Le citrate complexe obtenu est soluble dans l'eau et peut être isolé soit en le précipitant par l'alcool dans lequel il est peu soluble soit en évaporant la solution si on a pris soin d'y introduire la quantité exactement nécessaire de citrate alcalin (12).

Il faut enfin signaler que de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ces complexes en solution. STEPANOV et MERKULOVA (17) ont publié les constantes de stabilité des ions $(\text{Ln Cit}_2)^{3-}$ dans les équilibres tels que



que nous reproduisons dans le tableau III.

Tableau III

Constantes de stabilité des ions $[\text{Ln} (\text{Cit})_2]^{3-}$

Ln	La	Ce	Nd	Eu
K	$2,8.10^9$	$4,5.10^9$	$5,0.10^9$	$6,3.10^9$

D'autre part, l'étude thermométrique de la formation des complexes citriques des lanthanides a été effectuée dans notre laboratoire par GALLET et R. PARIS (18). Pour les terres cériques les espèces $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_1,5$, $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2,5$ ont pu être caractérisées à l'aide d'un seul enthalpogramme tandis que, de la même manière les terres yttriques donnent naissance aux espèces $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3$. Il faut noter qu'il n'est pas possible d'obtenir toutes ces espèces à l'état pur et cristallisé même lorsqu'on a pu les caractériser sans ambiguïté en solution.

Ce sont donc les citrates, dans lesquels la terre rare et l'ion citrate se trouvent dans le rapport 1 : 1, qui constituent notre produit

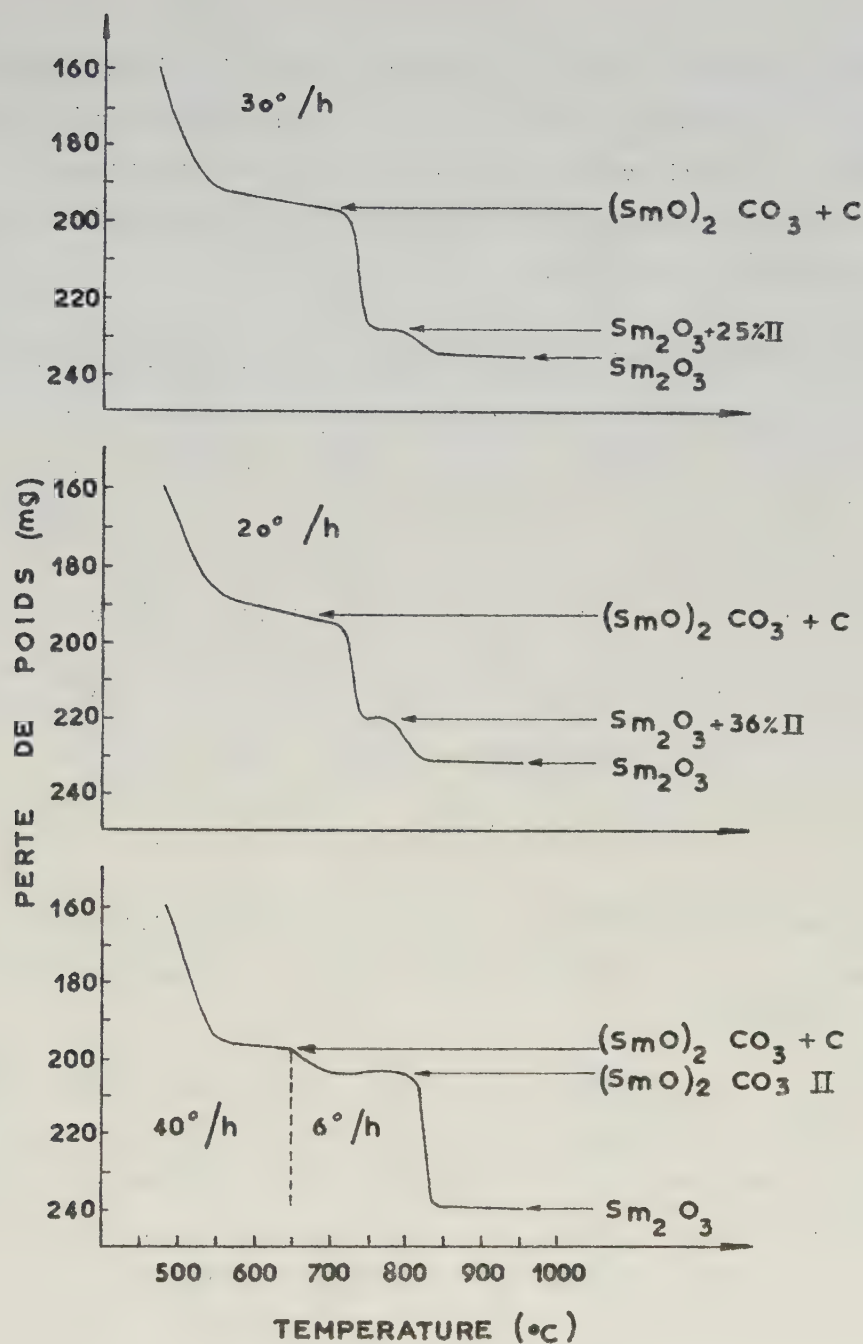


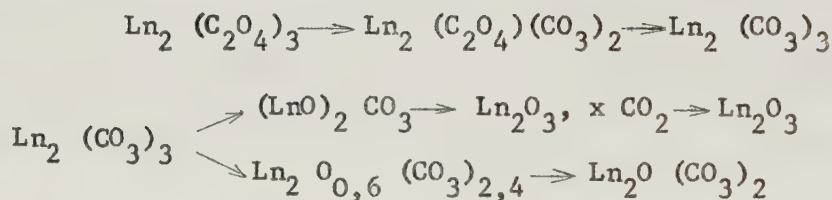
Fig.1

Influence de la vitesse de
chauffage sur la décomposition
des oxycarbonates de samarium

lanthanidique de départ. Une fois préparés comme il vient d'être dit (cf. I-2-1), les produits obtenus ont été dosés par gravimétrie. En effet la stabilité de l'oxyde correspondant et sa stoechiométrie sont telles qu'on peut, en toute sécurité s'y référer. On détermine ainsi la masse moléculaire exacte du citrate.

I-2-3 - Décomposition thermique des citrates lanthanidiques

La décomposition thermique des sels des terres rares a fait l'objet de plusieurs travaux. Les étapes intermédiaires entre le sel de départ et l'oxyde final sont nombreuses et souvent difficiles à caractériser. Plusieurs filières ont été proposées à partir des oxalates. GLASNER et STEINBERG (19) ont mis en évidence les séquences suivantes.



D'autre part SAWYER et ses collaborateurs (22) ont révélé l'existence du composé intermédiaire $(\text{LnO})_2 \text{CO}_3$ qui peut se présenter sous 3 formes cristallines :

La forme I est quadratique, la forme I_a est monoclinique et la 3^e forme, dite II est hexagonale. Ces trois structures sont toutes constituées de couches d'ions $(\text{LnO}^+)_n$ et correspondent aux deux formes suivantes de ce cation complexe (23) :

- a) le type oxychlorure (P_4 mm) pour les formes I et I_a
- b) le type Ln_2O_3 A (P_3 ml) pour la forme II.

La forme I a été observée dans la décomposition des oxalates de toutes les terres rares tandis que les formes I_a et II n'ont été obtenues que du lanthane au néodyme (24). Ce composé oxycarbonaté se décompose thermiquement suivant des chemins différents selon la vitesse du programme de chauffage. Nous reproduisons ci-après (figure 1) les thermogrammes obtenus par TURCOTTE, SAWYER et LEROY EYRING (25) qui montrent l'influence de la vitesse de chauffe sur la décomposition de l'oxycarbonate de samarium

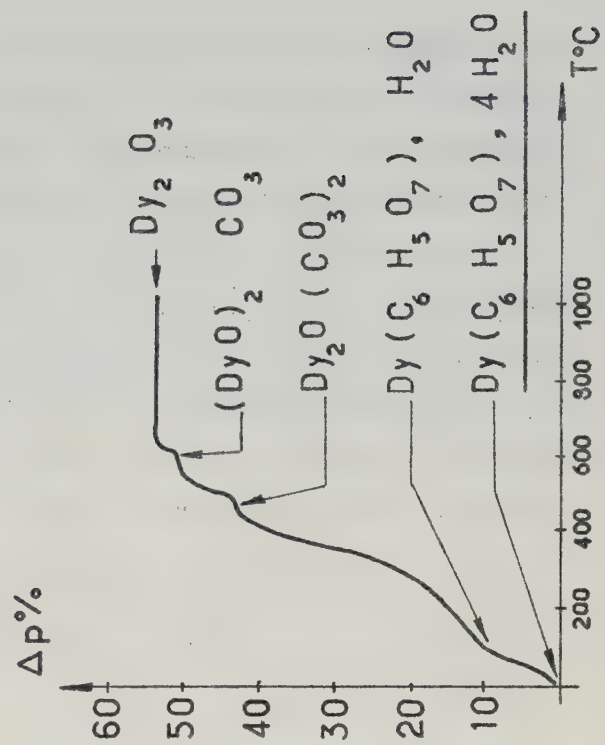
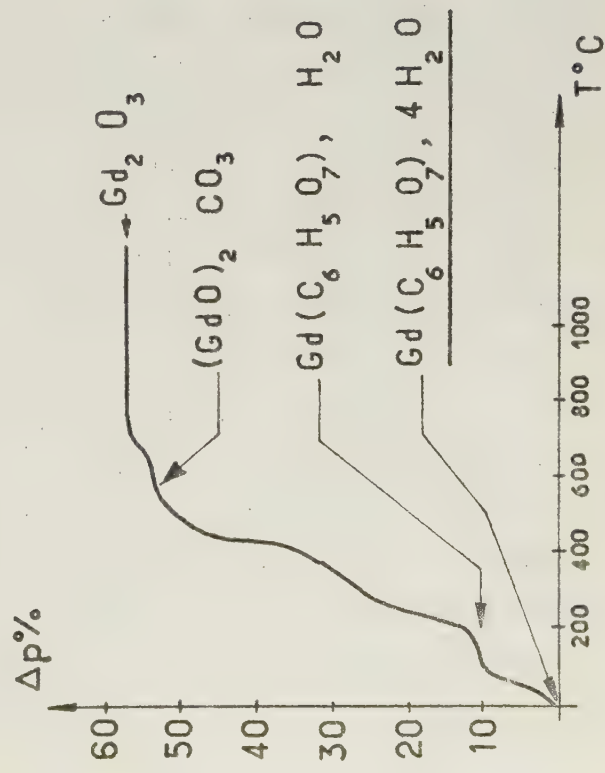
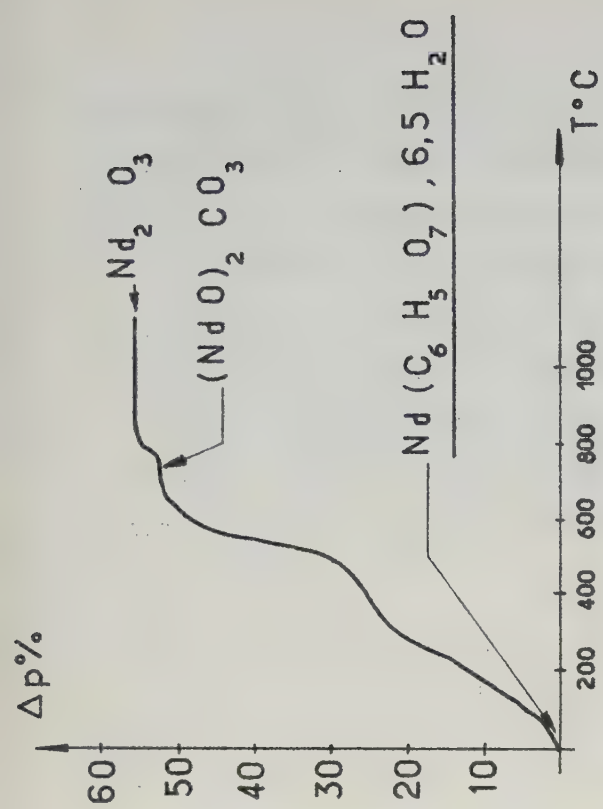
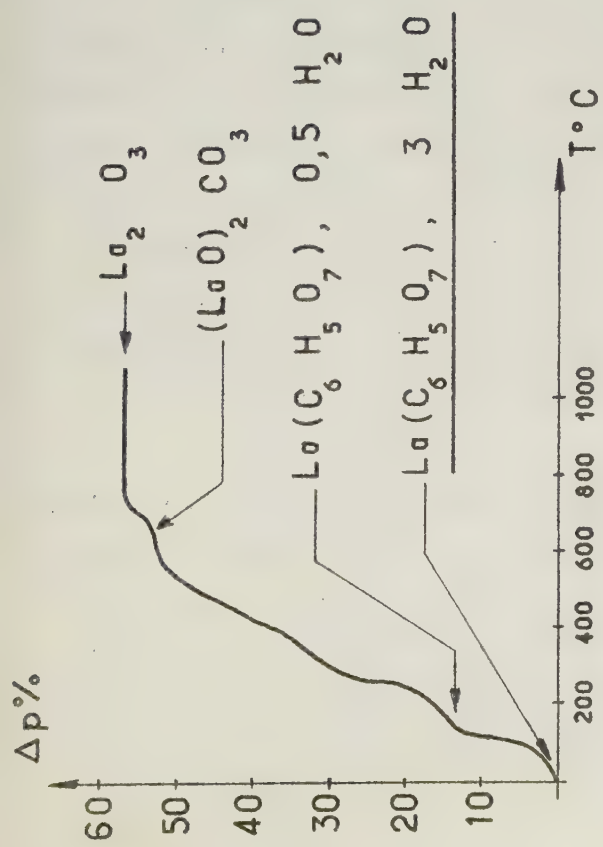


Fig2. Courbes d'ATG des citrates de terres rares

en atmosphère de CO_2 . On peut observer sur ces courbes, que la proportion du type II augmente quand la vitesse de chauffage diminue. Le type II, se décompose donc à une température plus élevée que les oxycarbonates I et I_a, ce que nous constaterons et exploiterons nous-mêmes plus loin.

Nous avons effectué la décomposition thermique de nos citrates à l'aide d'une thermobalance ADAMEL type TH 59 (cf. II-1) à enregistrement continu. Les expériences ont été faites en atmosphère ambiante confinée sur des échantillons ayant une masse initiale voisine de 200 mg avec une vitesse de chauffage de 150°/heure. Quelques exemples des courbes ainsi obtenues sont donnés sur la figure 2.

A l'exception du citrate de cérium qui, à cette vitesse là, se décompose d'une manière continue entre 50 et 300°C, tous ces citrates présentent des vagues de déshydratation sans qu'il soit possible de localiser et de caractériser les produits formés. Seul un hydrate inférieur à une stabilité suffisante pour former un palier assez net dans le cas du gadolinium par exemple, ou seulement une inflexion dans les cas du dysprosium et du lanthane. En aucun cas il n'est possible de déceler le passage par un sel anhydre. Dans la fourchette de température située entre 400 et 450°C on peut, dans quelques cas tel que celui du dysprosium, observer un court palier qui correspond au carbonate $\text{Dy}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$. Vers 600°C, toutes les courbes réalisées avec cette vitesse de chauffage, présentent un palier plus ou moins long, qui précède de peu le palier plus long et définitif de l'oxyde correspondant. En reproduisant ce traitement thermique dans un four de façon à pouvoir interrompre l'évolution du système à la température indiquée par le thermogramme, nous avons pu isoler les composés correspondant à ces paliers.

L'analyse chimique (cf. II-5) nous a indiqué des teneurs en carbone et en terre rare correspondant à la formule $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. D'autre part l'analyse radiocristallographique (cf. II-4) nous a montré que, obtenus à une température correspondant au début du palier, ces produits étaient amorphes aux rayons X. Si on reproduit les conditions de l'analyse thermogravimétrique de façon à se placer sur la portion inclinée de la courbe située entre les deux

paliers on peut alors parfois observer simultanément l'oxyde et l'oxy-carbonate qui commencent à cristalliser.

Nous avons, par ailleurs, soumis ces oxycarbonates amorphes prélevés à l'issue de la décomposition à l'air, à des recuits en atmosphère de CO_2 pendant des temps de l'ordre de 24 heures. Nous obtenons ainsi les oxycarbonates cristallisés dans le type II hexagonal pour les lanthanides légers jusqu'au samarium, identiques à ceux obtenus par CHRISTENSEN (24 bis) par synthèse hydrothermale, comme le montre le tableau IV. Cette structure est formée de rhomboèdres NdO_3 groupés en couches hexagonales de composition $(\text{Nd}_2\text{O}_2^{2+})_n$ liées entre elles par des ions carbonate.

Tableau IV

Diagramme de poudre de $(\text{NdO})_2\text{CO}_3$

I _{abs.}	hkl	d observées (Å)	
		CHRISTENSEN (24 bis)	Ce travail
m	010	3,451	3,437
FF	011	3,369	3,359
m	012	3,163	3,145
FF	013	2,885	2,865
f	006	2,620	2,619
f	014	2,594	2,590
m	016	2,084	2,072
F	110	1,990	1,986
f	112	1,930	1,924
F	017	1,881	1,869
m	114	1,773	1,769
f	020	1,723	1,731
f	021	1,714	1,709
F	023	1,637	1,631
m	0010	1,570	1,571

FF : très forte, F : forte, m : moyenne,
f : faible, ff : très faible.

Tableau V

Décomposition des citrates simples de terres rares

Citrates de terre rare				Oxycarbonate			Oxyde		
hydrate initial	hydrate inférieur		formule	Températures			type		
	température °C	x H ₂ O		obtention air	décomposition air	décomposition (CO ₂)			
						(20) (21)		(25)	
La(C ₆ H ₅ O ₇), 3,5 H ₂ O	200	0,5	(LaO) ₂ CO ₃	700	740	915	960	La ₂ O ₃	A
Pr(C ₆ H ₅ O ₇), 3,5 H ₂ O	200	0,5	(PrO) ₂ CO ₃	500	560	845	825	Pr ₆ O ₁₁	A
Nd(C ₆ H ₅ O ₇), 3,5 H ₂ O	200	0,5	(NdO) ₂ CO ₃	600	650	845	870	Nd ₂ O ₃	C
Sm(C ₆ H ₅ O ₇), 4,5 H ₂ O	200	0,5	(SmO) ₂ CO ₃	600	640	690	810	Sm ₂ O ₃	C
Eu(C ₆ H ₅ O ₇), 4 H ₂ O		2	(EuO) ₂ CO ₃	550	640		800	Eu ₂ O ₃	C
Gd(C ₆ H ₅ O ₇), 4 H ₂ O	180	2	(GdO) ₂ CO ₃	680	740	650	770	Gd ₂ O ₃	C
Tb(C ₆ H ₅ O ₇), 4 H ₂ O			(TbO) ₂ CO ₃				670	Tb ₄ O ₇	
Dy(C ₆ H ₅ O ₇), 4 H ₂ O	210	1	(DyO) ₂ CO ₃	600	640	605	650	Dy ₂ O ₃	C
Ho(C ₆ H ₅ O ₇), 3,5 H ₂ O			(HoO) ₂ CO ₃				630	Ho ₂ O ₃	C
Er(C ₆ H ₅ O ₇), 4 H ₂ O			(ErO) ₂ CO ₃				620	Er ₂ O ₃	C
Yb(C ₆ H ₅ O ₇), 4 H ₂ O	200		(YbO) ₂ CO ₃	660	700	600	620	Yb ₂ O ₃	C
Y(C ₆ H ₅ O ₇), 3,5 H ₂ O	160	0,5	(Y O) ₂ CO ₃	650	710			Y ₂ O ₃	

La pesée des nacelles avant et après ce recuit et la réalisation de l'expérience dans une thermobalance en atmosphère de CO_2 montrent que cette cristallisation ne s'accompagne d'aucune perte de poids. L'analyse chimique du même échantillon avant et après ce recuit de cristallisation donne, compte tenu de la précision de la mesure, le même résultat. Ce faisceau d'arguments prouve que le composé obtenu en fin de décomposition thermique oxydante des citrates lanthanidiques est bien un oxycarbonate chimiquement identique à ceux étudiés par LEROY EYRING et TURCOTTE (25), mais dans un état de cristallisation si peu avancé qu'il est amorphe aux rayons X.

Un tel composé, de faible stabilité, est une matière première de choix pour de nombreuses autres réactions que l'on souhaite réaliser à basse température.

Le tableau V donne une vue résumée des résultats obtenus lors de nos décompositions à l'air comparés à ceux de TURCOTTE, SAWYER et LEROY EYRING (25) auxquels sont joints ceux de HEAD et HOLLEY (20)(21).

I-3 - CITRATES SIMPLES DES METAUX ASSOCIES

I-3-1 - Citrate d'aluminium

Ce composé a déjà été étudié par GALLET et R. PARIS (26) qui ont mis en évidence les espèces solubles $\text{Al}_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, $\text{Al} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, $\text{Al}_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3$ et $\text{Al} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ en opérant par thermométrie. SZABO (5) a obtenu le citrate simple trihydraté, $\text{Al} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7), 3 \text{H}_2\text{O}$ en précipitant par l'alcool une solution d'hydroxyde d'aluminium (fraichement préparé par action de l'ammoniaque sur une solution de AlCl_3) dans l'acide citrique en quantités correspondantes. Le dosage gravimétrique du précipité conduit à la formule ci-dessus. Il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche très fine, amorphe aux rayons X et très soluble dans l'eau.

L'analyse thermogravimétrique effectuée à $150^\circ/\text{heure}$ indique une décomposition continue jusqu'à 540°C , température à laquelle apparaît une alumine amorphe. Par analyse thermique différentielle (cf. II-2) on peut observer un pic de cristallisation de cette alumine à 800°C puis sa transformation en corindon à 1130°C .

I-3-2 - Citrate de gallium

Une publication ancienne de NEOGI et NANDI (27) consacrée à de nouveaux composés du gallium décrit un mode opératoire simple identique à celui précédemment exposé pour l'aluminium. Par dissolution de l'hydroxyde de gallium fraîchement préparé dans une solution diluée d'acide citrique, on obtient le citrate de gallium très soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Nous avons suivi ce protocole en commençant par préparer l'hydroxyde $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

En partant de gallium métallique à 99,99%, aimablement fourni par la Société PECHINEY, nous avons obtenu le nitrate correspondant par dissolution dans l'acide nitrique. Cette attaque est lente car le métal est liquide dès 29°C et la surface de contact avec l'acide tend à diminuer sans cesse. Après plusieurs cristallisations et remises en solution on précipite l'hydroxyde par l'ammoniaque entre $\text{pH} = 3,4$ et $9,7$. Après filtration et lavage, cet hydroxyde est dissout dans une solution diluée contenant la quantité correspondante d'acide citrique. Le citrate de gallium est isolé à l'état solide par précipitation par l'alcool éthylique. Le dosage du carbone et la gravimétrie sur le gallium conduisent à la formule $\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ comme le montre le tableau VI.

Tableau VI

Analyse du citrate de gallium

Elément	Composition	
	% trouvé	% calculé pour $\text{GaCit}, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$
Ga	25,80 - 25,80	25,85
C	26,50 - 26,85	26,70
H	2,80 - 2,90	2,97
O (différence)	44,90 - 44,45	44,48

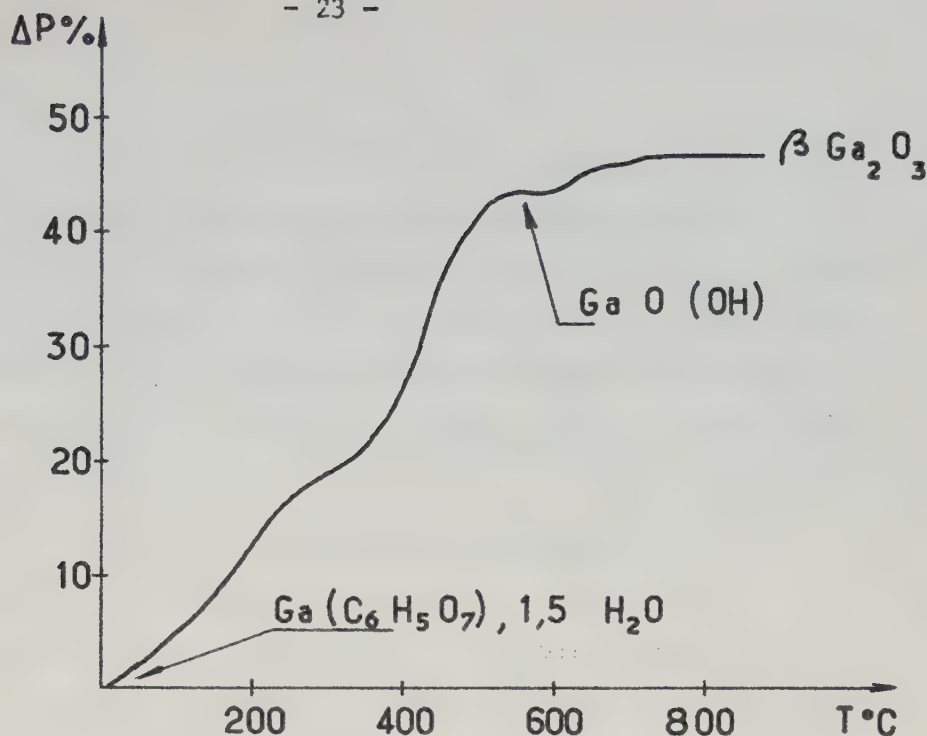
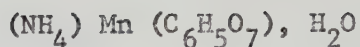


Fig.3. A.T.G. du citrate de gallium

L'analyse thermogravimétrique effectuée à l'air, à la vitesse de 150° par heure montre (cf. figure 3) une décomposition continue jusqu'à 530°C, température à laquelle apparaît un palier suivi d'un autre plus court, 100° plus haut et après une faible perte de poids, celui définitif de $\beta\text{Ga}_2\text{O}_3$. Les deux premières étapes correspondent probablement au composé Ga O (OH) se transformant ensuite en $\alpha\text{Ga}_2\text{O}_3$. L'analyse thermique différentielle révèle en effet un pic de cristallisation vers 650°C qui est en bonne concordance avec la température généralement indiquée pour l'apparition de $\beta\text{Ga}_2\text{O}_3$, terme ultime de toutes les calcinations à l'air des hydroxydes et sels de gallium.

I-3-3 - Citrate de manganèse

Se basant sur l'étude de KALRA et S. GHOSH (28), SZABO (5) a préparé le citrate monohydraté $\text{Mn (C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par réaction en milieu aqueux d'un composé du manganèse III ou IV sur l'acide citrique en excès. Il est soluble en milieu basique et dans les solutions de citrates alcalins en formant comme les terres rares des espèces complexes du type :



La décomposition thermique révélée par l'analyse thermogravimétrique montre une grande solidité pour cette molécule d'eau qui n'est perdue qu'à 210°C. La décomposition se poursuit jusqu'à 350°C température à laquelle est obtenu un oxyde de composition globale Mn_3O_4 qui se transforme ensuite en Mn_2O_3 perdant lui-même de l'oxygène vers 920°C en donnant Mn_3O_4 pur.

I-3-4 - Citrate de vanadium (III)

Le citrate de vanadium trihydraté $\text{V} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7), 3 \text{H}_2\text{O}$ a été préparé selon la méthode indiquée par VUILLERMET (6). Elle consiste en une double décomposition entre le citrate de baryum $\text{Ba}_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2, 7 \text{H}_2\text{O}$ (produit commercial) et le sulfate de vanadium III dont la préparation a été décrite par AUGER (29) RIVENC (30) et CLAUNCH et JONES (31). La solution obtenue après filtration du sulfate de baryum est évaporée et l'analyse du solide obtenue conduit à la formule $\text{V} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7), 3 \text{H}_2\text{O}$.

I-3-5 - Citrate de bismuth

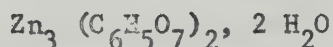
Si le bismuth donne des sels neutres ou basiques avec des acides tels que l'acide formique ou acétique, avec les acides-alcools il y a formation d'anion complexe renfermant l'ion Bi^{3+} de constitution analogue aux émétiques. Il a été étudié par FABREGUE (32) et PICON (33) dans le cadre de travaux pharmaceutiques. Ce dernier auteur a isolé et caractérisé le composé $\text{Bi} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$.

Nous avons utilisé pour ce travail le produit commercial MERCK dont la formule donnée est $\text{Bi}(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7)$.

I-3-6 - Citrates de zinc, de mercure, de plomb et de cadmium

Pour préparer le citrate de zinc, on exploite le fait qu'il est moins soluble à chaud qu'à froid. On mélange en quantités correspondantes une solution de sulfate de zinc et une solution de citrate d'ammonium

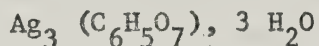
amenée à la neutralité par l'ammoniaque. La solution obtenue est chauffée jusqu'à 60°C environ et un précipité apparaît progressivement que l'on recueille par filtration. C'est une poudre blanche très fine dont l'analyse conduit à la formule



En opérant de la même manière on obtient les citrates de cadmium $\text{Cd}_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2, \text{H}_2\text{O}$ de plomb $\text{Pb}_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$, de mercure $\text{Hg}_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$; ce dernier est facilement réduit par la lumière et il faut le conserver dans l'obscurité.

I-3-7 - Citrate d'argent

Insoluble dans l'eau, le citrate d'argent a été étudié par SUZUKI (34) (35) qui en a donné la formule suivante



Il est obtenu par simple addition d'une solution de nitrate d'argent à une solution contenant la quantité correspondante de citrate d'ammonium neutralisé avec précision par l'ammoniaque. Un précipité blanc cristallin et noircissant rapidement à la lumière est ainsi obtenu.

I-3-8 - Citrates des métaux alcalino-terreux et de magnésium

Nous avons utilisé dans nos préparations les produits commerciaux pour le baryum et le calcium qui existent respectivement sous forme d'heptahydrate et de tétrahydrate. Devant la difficulté de se procurer le citrate de strontium, nous avons été conduits à le préparer comme nous l'avons fait pour d'autres métaux précédemment décrits en mélangeant à 60°C, une solution d'un sel, ici le chlorure $\text{SrCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ avec une solution de citrate d'ammonium. Le précipité obtenu est blanc nacré et correspond à la formule $\text{Sr}_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$.

Le citrate de magnésium peut être préparé facilement par dissolution du carbonate de magnésium dans une solution aqueuse d'acide citrique (rapport Mg/ion citrate = 1). L'évaporation de la solution conduit à une

poudre blanche et cristalline d'aspect mais amorphe aux rayons X, très soluble dans l'eau, dont l'analyse correspond à la formule $\text{Mg H} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, $2 \text{H}_2\text{O}$. La décomposition thermique de ce composé aboutit dès 480°C à l'oxyde MgO .

Il faut noter enfin que par des méthodes analogues nous avons pu préparer des citrates d'autres métaux tels que ceux de cuivre, de cobalt et de nickel.

I-4 - CITRATES MIXTES

I-4-1 - Préparation

Nous avons vu précédemment (cf. I-2-2) que les citrates de terres rares sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les solutions alcalines telles que l'ammoniaque par formation de complexes hydroxydés ou ammoniaqués. RYABCHIKOV et THERENT'EVA (12) ont ainsi préparé les citrates doubles d'un lanthanide et d'un métal alcalin en précipitant par l'alcool la solution des deux citrates. On peut généraliser et obtenir un citrate mixte en dissolvant simultanément dans une solution ammoniacale un citrate de terre rare et celui d'un autre métal. C'est ainsi que SZABO (5) a opéré pour obtenir les citrates mixtes des terres rares avec l'aluminium, le fer et le manganèse. Par évaporation de la solution ammoniacale contenant les deux citrates on obtient un solide d'aspect cristallin, bien qu'amorphe aux rayons X.

Cette méthode rapide et d'utilisation très large permet d'obtenir des précurseurs mixtes de toutes compositions, contenant un ou plusieurs atomes de terre rare associés à un ou plusieurs atomes de un ou plusieurs autres métaux. Cette grande possibilité de mixité sera exploitée pour synthétiser les chalcogénures mixtes et leurs solutions solides à base de terre rare.

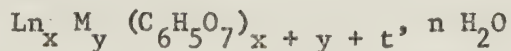
La préparation de ces citrates mixtes consiste à dissoudre simultanément dans l'ammoniaque dilué à 80°C environ, les citrates simples $\text{Ln} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, $x \text{H}_2\text{O}$ et $\text{M}_y (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_z$, $t \text{H}_2\text{O}$ par exemple, dont les masses

moléculaires sont déterminées par dosage gravimétrique quand la stabilité de l'oxyde le permet. Il est important de peser des quantités de citrates suffisantes pour que l'erreur commise sur la pesée soit inférieure à celle commise sur la masse moléculaire. La solution limpide obtenue est ensuite évaporée à 50°C environ et le solide recueilli. Quand, pour un composé mixte contenant une terre rare et un autre métal, le rapport désiré terre rare / métal est plus grand que 1, il est nécessaire, au moment de la dissolution, d'opérer en présence d'un excès d'ions citrate sous forme d'acide ou de sel d'ammonium, pour éviter la formation de plusieurs espèces au cours de l'évaporation.

I-4-2 - Propriétés des citrates mixtes

I-4-2-1 - Solubilité des citrates mixtes

Cette propriété nous apporte un élément essentiel pour affirmer l'existence de ce que nous avons appelé jusqu'ici " citrates mixtes ". Il faut en effet, avoir la certitude que les citrates individuels ne demeurent pas simplement juxtaposés mais sont bien combinés en un composé chimique nouveau et mixte. Nous avons signalé dans le paragraphe I-2-2 que les citrates des terres rares sont insolubles dans l'eau tandis que les citrates des autres métaux cités au paragraphe I-3 ont des solubilités variables : les citrates d'aluminium et de gallium sont très solubles dans l'eau, les citrates de zinc et de mercure sont solubles à froid et moins à chaud tandis que les citrates des métaux alcalino-terreux sont peu solubles dans l'eau. Or les citrates mixtes de la forme



$$t \approx x + y \quad \text{quand } \frac{y}{x} > 1$$

obtenus comme il vient d'être dit, sont tous solubles dans l'eau, ce qui signifie que les métaux ne s'y trouvent plus à l'état de citrates simples insolubles mais complexés tous deux à l'intérieur de la sphère de coordination.

I-4-2-2 - Analyse chimique

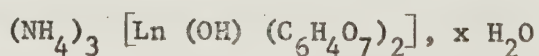
Pour tenter de leur attribuer une formule brute, nous avons soumis ces citrates à l'analyse chimique. Les éléments non métalliques (C et H) ont été dosés par le Service de microanalyse du C.N.R.S. à LYON, tandis que les métaux ont été dosés suivant les indications du Chapitre II. Le tableau VII résume ces résultats.

Tableau VII

Composition de quelques citrates mixtes

Citrate mixte	Ln + Me %	Ln %	C %	N %	H %
La - Ga	28,20	18,62	19,25	6,9	3,6
Pr - Ga	27,51	18,40	19,20	7,1	3,8
Sm - Ga	26,35	17,95	17,30	6,5	4,2
La - Al	23,67	19,65	20,47	7,4	3,8
Dy - Al	26,20	22,10	19,75	7,5	3,51

Ces pourcentages nous conduisent à la formule suivante :



Le taux d'hydratation varie, suivant les éléments métalliques associés, de 2,5 à 8.

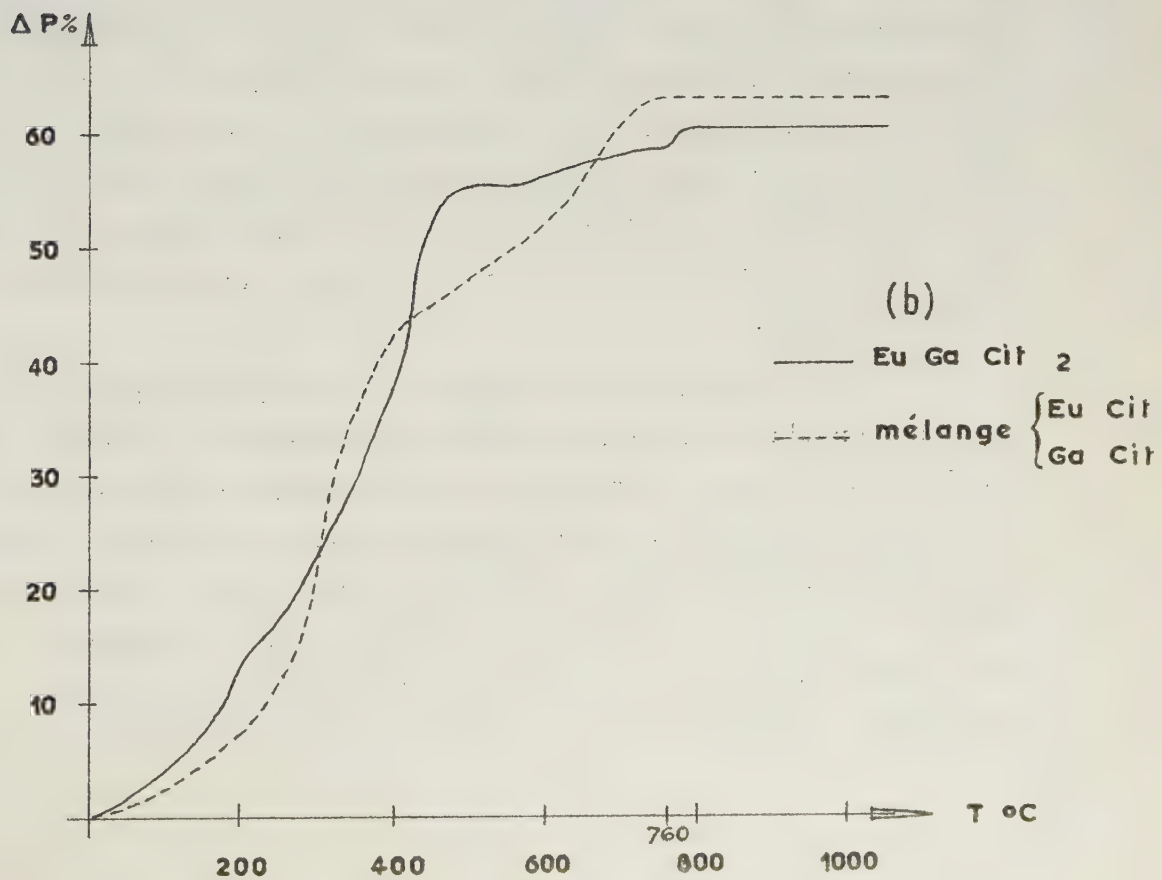
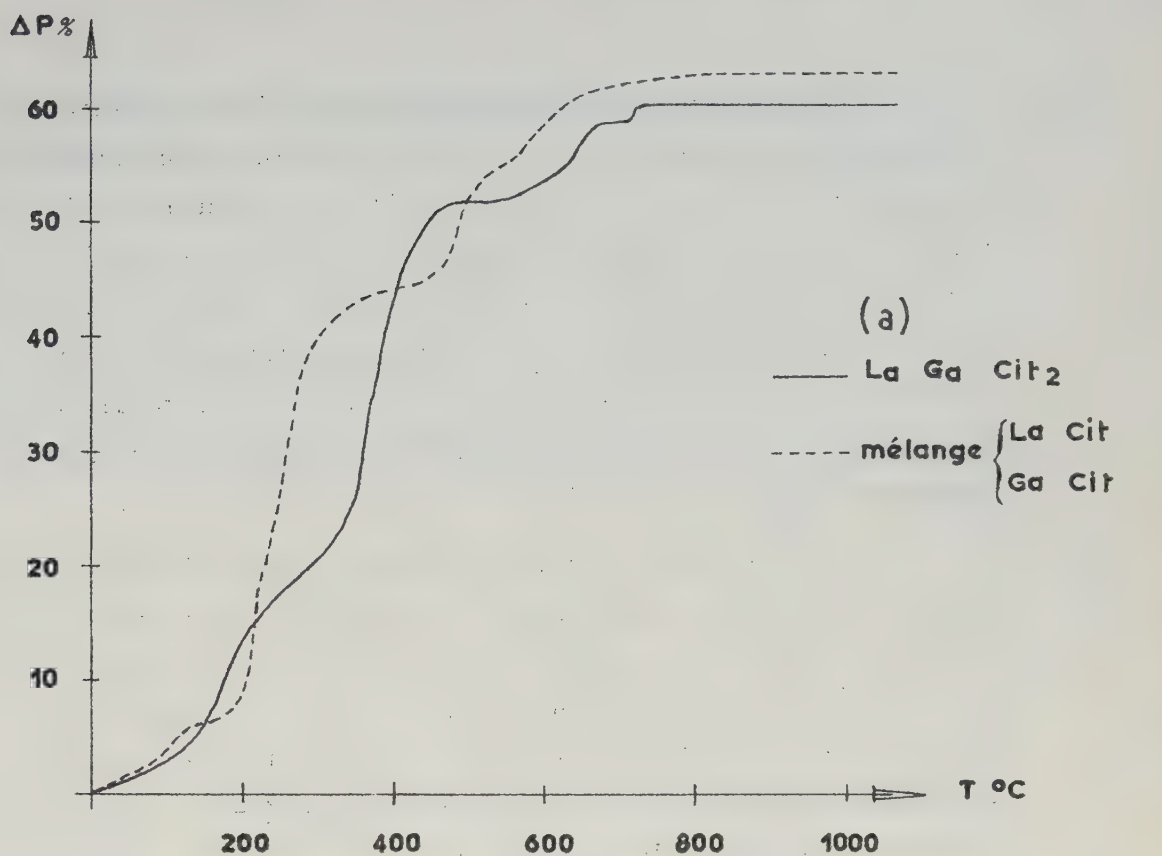
I-4-2-3 - Décomposition thermique des citrates mixtes

L'analyse thermogravimétrique apporte un autre argument prouvant l'existence des citrates mixtes. En effet, en comparant leurs courbes de décomposition à celles obtenues en soumettant au même traitement dans les mêmes conditions le mélange mécanique des 2 citrates élémentaires dans les mêmes proportions, les courbes ainsi tracées montrent que les étapes de la décomposition thermique du citrate mixte sont très différentes de celles du mélange. La figure 4 permet de faire cette comparaison pour deux citrates :

(a) La Ga Cit₂

(b) Eu Ga Cit₂

Fig.4. A.T.G. des citrates mixtes



La décomposition thermique de ces citrates mixtes se déroule selon le même schéma général que les citrates simples précédemment décrits. Elle commence vers 80°C mais il est difficile de caractériser les hydrates formés. Toutes les courbes obtenues lors d'un chauffage à 150° par heure ont en commun la présence d'un palier dont le début se situe entre 380°C et 550°C et qui s'étend selon les cas sur un intervalle de température de 100 à 300°C. Si on interrompt le chauffage ou si on reproduit ce programme dans un four à l'air de façon à recueillir facilement le produit on peut observer que cette étape intermédiaire est amorphe aux rayons X.

D'autre part l'analyse chimique nous indique que ce composé contient encore du carbone dans une proportion de l'ordre de 1,5 à 2,5 %. Il s'agit de carbone combiné car ces produits sont blancs ou de couleur très claire. Nous les désignons par le terme d' "oxycarbonate " par analogie avec le phénomène identique observé lors de l'étude de la décomposition des citrates simples des terres rares (I-2-3). Le fait que ces composés, dont nous n'avons pu déterminer la formule et la composition exactes, soient amorphes constitue un nouvel indice en faveur de leur individualité. En effet, si nous avons affaire à un mélange d'oxycarbonate de terre rare et d'oxyde du métal associé, celui-ci capable dans la plupart des cas de cristalliser à une température bien inférieure à celle de l'oxycarbonate devrait apparaître sur les clichés de diffraction. Nous avons réuni dans le tableau VIII les différentes étapes de la décomposition des citrates mixtes que nous avons utilisés et les températures correspondantes.

Ces différents arguments nous permettent d'affirmer que par évaporation d'une solution ammoniacale contenant des citrates lanthanidiques et d'autres métaux on obtient des sels complexes mixtes qui par pyrolyse à l'air conduisent à un produit oxycarbonaté très réactif et contenant les éléments lanthanidiques et métalliques dans le même rapport que dans le citrate initial. La possibilité de faire varier facilement ce rapport donne une grande souplesse à cette méthode. Cet oxycarbonate simple ou mixte sera notre " précurseur " qui, soumis à une pyrolyse à l'air conduira à des

oxydes, tandis qu'en atmosphère d'hydrogène sulfuré il permettra d'obtenir des sulfures.

Tableau VIII

Décomposition de quelques citrates mixtes

Citrates mixtes	Décomposition °C	Oxycarbonate °C	Fin de décomposition du citrates simple	
			Ln Cit	M Cit
La-Ga-Cit ₂	50 à 520	520 à 630	740	740
Nd-Ga-Cit ₂	50 à 520	540 à 640	650	740
Pr-Ga-Cit ₂	50 à 500	500 à 550	640	740
Sm-Ga-Cit ₂	50 à 520	540 à 650	640	740
Eu-Ga-Cit ₂	50 à 500	510 à 580	660	740
Eu-Ba ₂ -Cit ₃	50 à 480	490 à 550	660	850
Eu-Zn-Cit ₂	50 à 400	410 à 520	660	750
Sm-Al-Cit ₂	50 à 540	550 à 820	640	540
Dy-Al-Cit ₂	50 à 540	560 à 840	640	540
La-Mn-Cit ₂	50 à 360	380 à 650	740	340
Eu-Ca-Cit ₂	50 à 480	480 à 550	640	800

CHAPITRE SECOND

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

Nous décrirons brièvement dans ce **second** chapitre les techniques expérimentales et analytiques que nous avons employées pour appliquer au cas de quelques oxydes, sulfures et oxysulfures de terres rares le procédé exposé dans le chapitre premier. Nous passerons en revue ces diverses techniques dans l'ordre approximativement chronologique de leur mise en oeuvre pour la réalisation d'une préparation type.

II-1 - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

La première étape de nos synthèses consistait en la **préparation des** complexes citriques simples ou mixtes selon le protocole indiqué aux paragraphes I-2-1 et I-4-1. Ils étaient ensuite soumis à l'analyse thermogravimétrique à l'air en atmosphère confinée pour déterminer les différentes étapes de leur décomposition. C'est ainsi que les températures d'obtention et de décomposition des oxycarbonates ont été déterminées.

Nous avons utilisé une thermobalance A.D.A.M.E.L. T.H. 59 à enregistrement graphique qui permet d'obtenir le tracé de la courbe de la perte de poids en fonction de la température ou du temps et de la courbe de température en fonction du temps. Tous les essais ont été réalisés avec un programme de chauffage de 150° par heure. Les échantillons dont la masse était de l'ordre de 150 à 200 mg, étaient placés dans un creuset d'alumine. Il faut signaler que ces appareils permettaient de travailler en atmosphère de gaz inerte à condition que le débit gazeux soit extrêmement faible de façon à ne pas compromettre l'équilibre de la balance.

II-2 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Dans l'étude des oxydes mixtes gallium - terre rare, qui fera l'objet du chapitre III, nous avons utilisé cette technique, qui en exploitant les effets thermiques accompagnant les cristallisations et changements de phase en indiquent les températures.

Nous disposons d'un appareil NETZSCH dont la plage de fonctionnement s'étale de 20°C à 1320°C. La montée en température du four peut être

programmée linéairement ainsi que la descente. Afin d'enregistrer des pics suffisamment aigus nos essais ont été réalisés avec un programme de montée en température assez rapide de 600° par heure. L'échantillon tassé dans un godet de platine de volume égal à celui du produit de référence (α Al_2O_3) est placé dans un tube d'alumine fermé à l'extrémité supérieure de façon à réaliser une atmosphère confinée identique à celle obtenue dans la thermobalance et que nous essaierons de reproduire dans nos fours de décomposition. L'enregistreur trace, point par point deux courbes simultanées :

- La variation de température du témoin en fonction du temps.
- La différence de température entre l'échantillon et la substance témoin en fonction du temps.

Nous avons effectué ces expériences d'analyse thermique différentielle sur les oxycarbonates amorphes. La faible perte de poids qui accompagne leurs décompositions ne perturbe pas le phénomène thermique et de cette manière les résultats obtenus sont suffisamment reproductibles.

II-3 - TRAITEMENTS THERMIQUES

II-3-1 - Traitements thermiques à l'air

Les décompositions des citrates simples et mixtes ont été réalisées dans des fours A.D.A.M.E.L. type CT 5T, équipés d'un système de programmation et de régulation type CHEVENARD. Les programmes utilisés ont été de 75°, 150° et 600° par heure en montée ou en descente avec une température limite de 1250°C. L'échantillon de complexe organique était déposé en couche mince dans des nacelles de biscuit GDV non émaillées. Le repérage de la température de l'échantillon était réalisé à l'aide de thermocouples platine/platine rhodié (Rh : 10%) reliés à un potentiomètre ESPM de MECI. On peut estimer la précision de cette mesure à $\pm 5^\circ\text{C}$ entre 800°C et 1600°C.

II-3-2 - Traitements thermiques en atmosphère contrôlée

Si la préparation des oxydes a toujours été réalisée à l'air, nous avons dû effectuer des traitements thermiques en atmosphère de CO_2 pour réaliser des recuits d'oxycarbonates, en atmosphère d'hydrogène sulfuré

mélangé ou non à l'hydrogène ou à l'argon pour les sulfurations et en atmosphère d'hydrogène et d'argon additionné ou non de vapeur d'eau pour les désulfurations.

Nous allons décrire l'installation de sulfuration qui a été l'appareil le plus utilisé dans notre travail, puis celui de désulfuration et nous donnerons quelques indications sur les gaz utilisés.

II-3-2-1 - Dispositif de sulfuration

Le dispositif de sulfuration représenté sur la figure 5 comporte essentiellement une enceinte réactionnelle dont la température et la nature de l'atmosphère peuvent être contrôlées et régulées. Cette enceinte est constituée par un tube laboratoire en alumine frittée au centre duquel se trouve l'échantillon d'oxycarbonate disposé en couche mince dans une nacelle de biscuit d'alumine ou de platine. Ce tube est placé dans un four électrique à résistances apparentes de nickel-chrome, qui peut être ouvert pour en sortir le tube de façon à refroidir la préparation, rapidement à l'air, en la figeant dans sa structure de haute température. Un thermocouple platine-platine rhodié permet la régulation du four en tout ou peu à l'aide d'un système à triac muni d'une minuterie. La température de l'échantillon peut être repérée par un autre thermocouple placé dans une gaine de silice, sous la nacelle contenant le produit. Nous avons souvent enregistré l'indication de ce thermocouple sur un appareil MECI pour s'assurer, pendant les expériences nocturnes ou de longue durée, de la constance de la température.

L'agent sulfurant utilisé dans nos préparations a été l'hydrogène sulfuré de la S.N.P.A. dont la pureté indiquée est 99 %. Les impuretés essentielles sont données dans le tableau IX.

Tableau IX
Impuretés de H_2S

Impureté	CO_2	$H_2 + CH_4$
Teneur en ppm	7000	3000

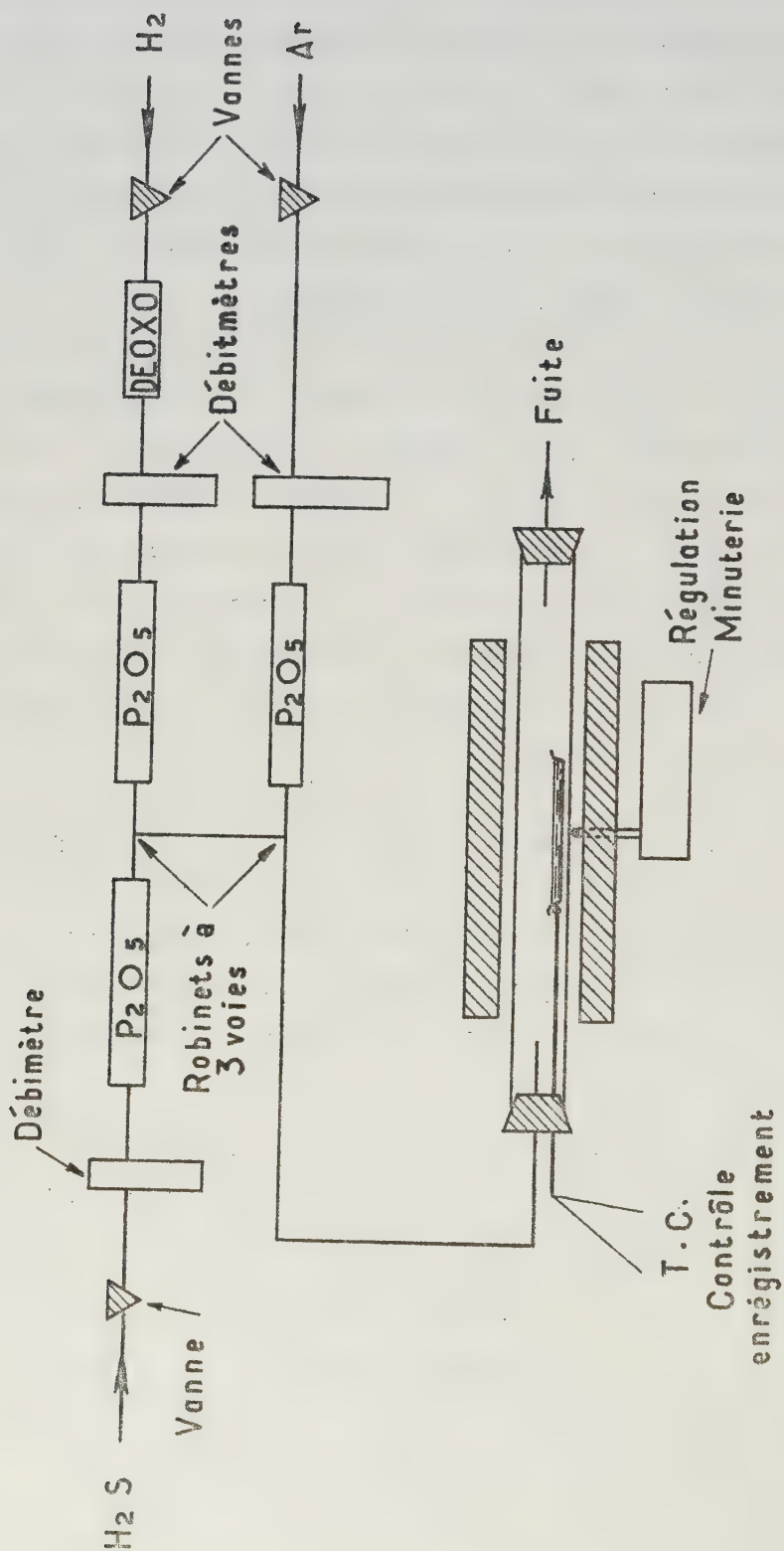


Figure 5

DISPOSITIF DE SULFURATION

Ces 3 gaz, CO_2 , H_2 et CH_4 ne sont pas, dans ces proportions, gênants pour nos synthèses. Très gênants par contre, sont la vapeur d'eau et l'oxygène qui peuvent compromettre de façon déterminante nos réactions de sulfuration. Ces impuretés se trouvant en quantité importante dans l'hydrogène et dans l'argon ordinaires, nous avons utilisé les qualités U (Air Liquide) de ces gaz dont les analyses sont résumées dans le tableau X.

L'hydrogène U était de plus, soigneusement désoxygéné sur catalyseur au palladium (capsules DEOXO) et, de même que pour l'argon, les dernières traces d'eau étaient retenues par l'anhydride phosphorique placé dans un tube vertical, traversé par le courant gazeux. Un jeu de robinets plans à voies multiples permettait de réaliser des mélanges de ces 3 gaz dont les débitmètres contrôlaient les proportions relatives. A la sortie du four, le gaz émanant qui, à haute température est chargé en soufre est envoyé dans un condenseur refroidi à l'eau avant d'être rejeté à l'extérieur.

Tableau X

Pureté de l'argon et de l'hydrogène

gaz	Pureté %	O_2 vpm	H_2O vpm
hydrogène ordinaire	99,95	10	10
hydrogène U	99,995	< 5	< 5
Argon "Nertal"	99,99		10
Argon U	99,995	< 5	< 5

Une expérience de sulfuration doit commencer par un rinçage prolongé des canalisations et du tube laboratoire avec l'atmosphère de sulfuration. Il est nécessaire que cette purge dure au moins deux heures. Le programme de montée en température a été fixé à 150° par heure pour chaque expérience afin d'obtenir des résultats aussi reproductibles que possible. Une fois la température de palier atteinte, celle-ci était maintenue pendant 5 heures de façon systématique. Des interruptions de

manipulation ont cependant montré qu'il n'était pas toujours indispensable d'attendre aussi longtemps pour que la réaction soit totale. Dans le même but de reproductibilité des expériences, nous avons maintenu cette durée et nous l'avons reproduite à chaque essai. Nous avons interrompu nos traitements en ouvrant le four dont la température était rarement supérieure à 700°C, et en en sortant le tube laboratoire aussitôt refroidi sous courant d'air.

Une fois refroidi dans la même atmosphère ou sous atmosphère inerte, le produit est sorti du four et lavé au sulfure de carbone pour en enlever d'éventuelles traces de soufre élémentaire.

Remarque

La technique que nous avons adoptée pour effectuer des réactions gaz-solide, consistant à faire lécher par l'atmosphère gazeuse le solide disposé en couche mince dans une nacelle, a le mérite de la simplicité mais ne peut convenir qu'à des essais de laboratoire. Si les préparations devaient porter sur de plus grandes quantités de produits, si on voulait accélérer les réactions et mieux utiliser les gaz, il faudrait évidemment opérer en lit fluide ou du moins traversé, dans des tubes laboratoires verticaux. Nous n'avons pas étudié une telle transposition qui sortait du cadre de notre travail d'autant plus que nous n'avions besoin, pour caractériser nos phases, que de faibles quantités de produit.

II-3-2-2 - Dispositif de désulfuration

Pour la préparation des oxysulfures et de leurs solutions solides qui feront l'objet du chapitre VI, nous avons utilisé un four identique à celui décrit au paragraphe précédent mais dont l'atmosphère gazeuse pouvait être inerte, réductrice ou oxydo-réductrice. Le tube laboratoire, en quartz transparent, permettait d'examiner l'évolution de la couleur du système, ce qui constitue dans certains cas une indication précieuse. L'atmosphère oxydo-réductrice était obtenue à l'aide d'un saturateur simplifié car le pourcentage d'eau devait demeurer très faible et n'avait pas besoin d'être connu avec une grande précision. On peut calculer ce pourcentage avec la formule suivante :

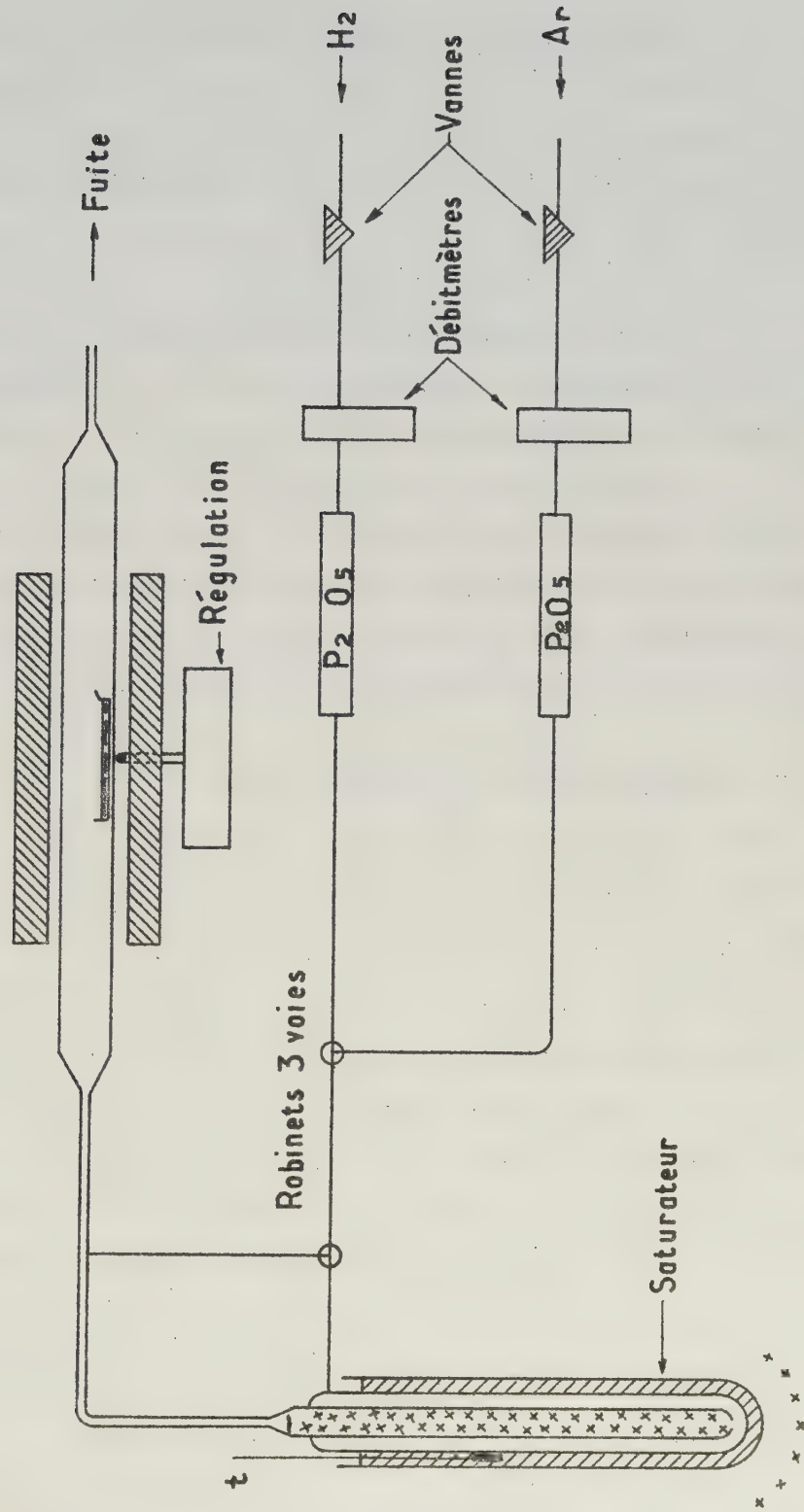


Fig.6- DISPOSITIF DE DESULFURATION

$$\text{H}_2\text{O} \% = 100 \frac{p - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p}$$

où $p_{\text{H}_2\text{O}}$ est la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau à cette température

p est la pression atmosphérique.

Nous avons utilisé une simple colonne à remplissage baignant dans un bain d'eau dont la température pouvait être contrôlée et régulée. L'ensemble de ce dispositif est représenté sur la figure 6.

Une expérience de désulfuration comporte la même purge préalable, le même programme de chauffage et la même trempe à l'air qu'une sulfuration. Selon le degré de cristallisation du sulfure mis en oeuvre, il faut cependant prolonger plus ou moins le temps de traitement compte tenu du fait que, là aussi, le solide n'est que l'éché par le gaz.

II-4 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les phases présentes dans nos préparations ont été soumises à l'analyse radiocristallographique dans le double but de les identifier puis d'en déterminer les paramètres cristallins.

a) l'identification des phases a été réalisée à l'aide d'une chambre GUINIER-DE WOLFF fabriquée par ENRAF-NONIUS permettant l'exposition simultanée de 4 échantillons en radiation monochromatisée par transmission. Le monochromateur à lame de quartz permet une sélection de longueur d'onde de 0,7 à 2,5 Å. La dispersion par degré d'angle de BRAGG est de 4 mm et le diamètre équivalent de la chambre Debye-Scherrer est de 229,2 mm. Cette chambre a été utilisée avec la radiation K_α du cuivre dont la longueur d'onde moyenne est $\lambda = 1,5418$ Å. L'enregistrement simultané des spectres de rayons X de 4 échantillons différents permet d'une part d'observer le déplacement des raies dues par exemple à la formation de solutions solides et d'autre part d'apprécier l'évolution de l'organisation cristalline d'un même composé après différents traitements et recuits.

b) la détermination des paramètres a été effectuée avec un montage DEBYE SCHERRER ; nous avons utilisé deux types de chambres, l'une de 360 mm de diamètre, fabriquée par SIEMENS et l'autre de 480 mm munie d'une tête goniométrique de grande précision et fabriquée par BAUDOIN. Cette dernière chambre permet de séparer dès 30° le doublet $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$. L'affinement des paramètres a été réalisé par la méthode des moindres carrés en utilisant les $\sin^2 \theta$ des angles de diffraction. Nous avons utilisé pour cela, un programme de H. LOISELEUR sur un ordinateur IBM 1620 du centre de calcul scientifique de LYON. Il est certain que la méthode d'extrapolation de TAYLOR et SINCLAIR (36) permet d'aboutir à une valeur plus exacte des paramètres mais nous avons surtout effectué des comparaisons de mesures car notre but n'était pas la détermination rigoureuse et absolue de paramètres cristallins.

c) Nous avons d'autre part utilisé une chambre chauffante GUINIER-LENNE fabriquée par ENRAF-NONIUS. Cette chambre permet de suivre l'évolution d'un système cristallin en fonction de la température. En effet, l'échantillon, déposé sur une fine grille de platine est placé dans un four à enroulement de platine dont la température peut être programmée de manières très variées en montées, paliers et descentes, entre la température ambiante et 1200°C . Ce four est percé de fenêtres laissant entrer le faisceau incident et laissant passer les rayons diffractés jusqu'à un diaphragme obturateur derrière lequel le film photographique peut se déplacer à une vitesse choisie. De plus, le four constitue une enceinte étanche dans laquelle il est possible de faire un vide poussé ou de faire circuler un gaz non corrosif. On peut ainsi suivre une réaction solide-gaz en temps réel par l'enregistrement continu et bidimensionnel des diffractions de rayons X. Comme la chambre NONIUS décrite précédemment, celle-ci a été utilisée avec la radiation K_{α_1} du cuivre, la dispersion par degré d'angle de BRAGG est aussi de 4 mm. Le schéma de principe de cet appareil est représenté à la figure 7.

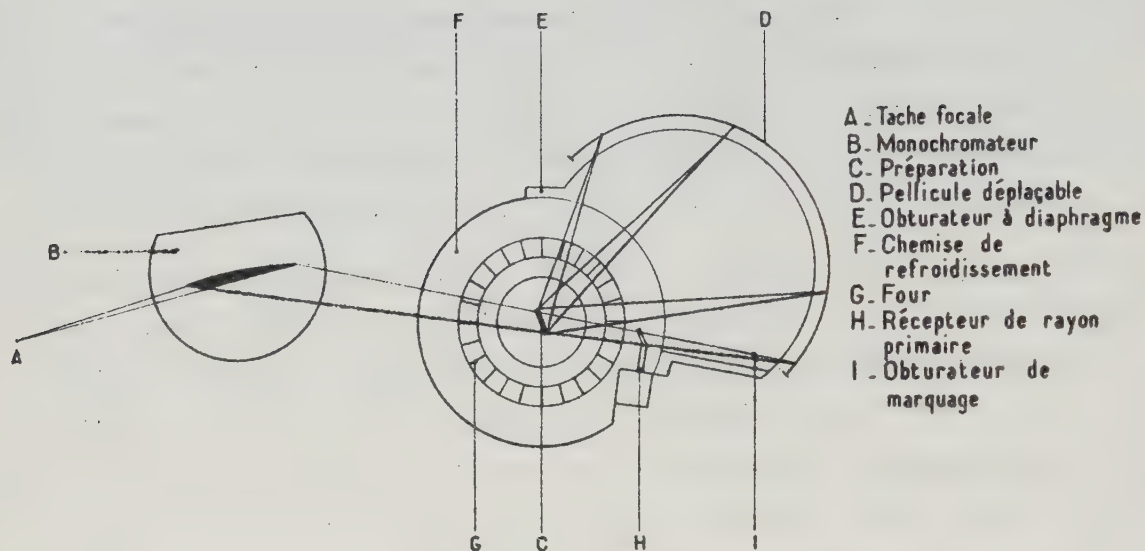


Figure 7

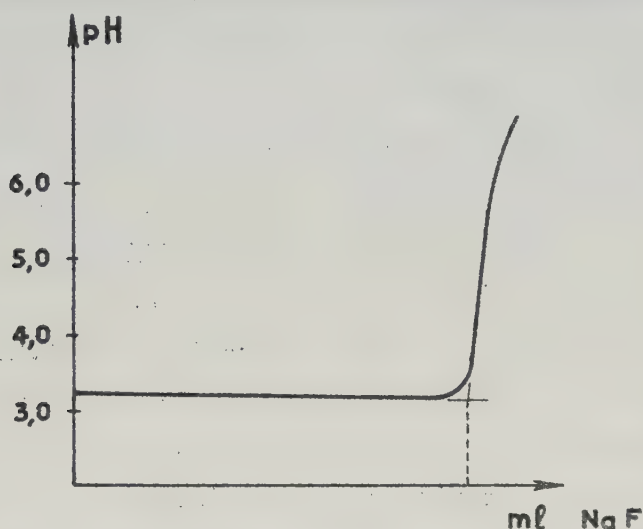
Schéma de principe de la chambre chauffante

II-5 - ANALYSES CHIMIQUES

II-5-1 - Dosage des terres rares

Parmi les nombreuses méthodes chimiques de dosage des terres rares la précipitation des oxalates en milieu dilué (37) et la volumétrie par l'EDTA (38) sont les plus couramment utilisées. La détermination la plus précise peut être réalisée par colorimétrie des oxinates ou du composé avec le sel sodique de l'acide 3-(2 arsonophénylazo)-4,5 dihydroxy 2,7 naphthalène disulfonique dit " arsénazo " (39). Dans ces 3 méthodes, de nombreux éléments sont gênants et nous avons préféré une méthode protométrique mise au point par PARIS et DELSEY (40) pour l'aluminium et étendue ensuite aux éléments lanthanidiques. L'ion fluorure peut complexer les ions trivalents des terres rares ; le rapport terre rare sur fluor n'est pas constant pour toute la série, mais, très voisin de 3 pour les terres légères : il augmente dès le dysprosium pour atteindre 3,53 pour l'ytterbium, comme le montre le tableau XI (41).

La précipitation de fluorure est réalisée en milieu hydroalcoolique saturé de chlorure de sodium qui renforcent la basicité de l'ion fluorure. La variation du pH est suivie et enregistrée en fonction de l'addition



de l'ion fluorure. Quand la quantité de ce dernier dépasse la valeur indiquée au tableau XI, le pH, initialement fixé à 3,2 varie brusquement (figure 8) et la brisure permet de repérer le point d'équivalence avec une précision de l'ordre de 1%.

Fig. 8 Titrage des ions lanthanidiques

Tableau XI

Composition des fluorures des terres rares
obtenus lors de leur dosage en milieu hydroalcoolique

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
$\frac{F^-}{Ln^{3+}}$	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,02	3,20	3,20	3,53	3,53

Il est possible de doser les éléments des terres rares par gravimétrie. Il faut effectuer l'oxydation à l'air ou sous oxygène à haute température car il peut y avoir formation de sulfates ou d'oxy-sulfates de terres rares qui sont très stables et ne se décomposent que lentement au delà de 1100°C.

Il faut signaler la possibilité d'utiliser des méthodes physiques telles que la fluorescence X. Cette méthode a été utilisée par ADOLPHE (50) dans le cas des sulfures mixtes Y - Fe où le dosage chimique était périlleux.

II-5-2 - Dosage du soufre

Les méthodes de dosage du soufre sont presque aussi nombreuses et variées que les composés contenant cet élément. On peut les classer en deux groupes essentiels :

- les méthodes par voie physique.
- les méthodes par voie chimique.

Les méthodes par voie physique s'appliquent surtout aux composés contenant de faibles quantités de soufre et sont utilisées par exemple pour le dosage des produits pétroliers lourds. Il s'agit de la fluorescence X (42), très précise mais coûteuse, et de l'absorption X (43). Les méthodes opérant par voie chimique, consistent toujours en la transformation du soufre de l'état de sulfure, de mercaptans ou de quelque autre composé soit en sulfate que l'on dose par gravimétrie ou acidimétrie ou par une solution de perchlorate de baryum, soit en un mélange $\text{SO}_2 - \text{SO}_3$, ou encore en hydrogène sulfuré.

Dans les composés obtenus par nos préparations le soufre se trouvait à l'état de sulfure métallique insoluble que nous avons transformé et dosé selon 3 méthodes.

II-5-2-1 - Grillage sous oxygène

Par grillage d'un sulfure métallique en atmosphère oxydante, la totalité du soufre est convertie en oxydes SO_2 et SO_3 . Il est possible, de diverses manières, de doser ce mélange de gaz. Par absorption dans l'eau et par oxydation de l'acide sulfureux obtenu on aboutit à une solution aqueuse dans laquelle tout le soufre se trouve à l'état d'ion sulfate. Nous avons utilisé l'appareil décrit par VALLET (8) et représenté sur la figure 9. L'échantillon, dont on pèse exactement une masse de 200 à 300 mg est placé dans une nacelle d'alumine ou de platine au centre d'un tube de quartz T qui traverse un four électrique F. Ce tube est parcouru par un courant d'oxygène dont le débit est réglé et contrôlé par la vanne V et le débitmètre D. Le gaz, desséché sur une colonne verticale de P_2O_5 lèche le sulfure et l'oxyde. Le courant gazeux entraînant les anhydrides sulfureux et sulfurique passe ensuite, sans barboter dans trois absorbeurs

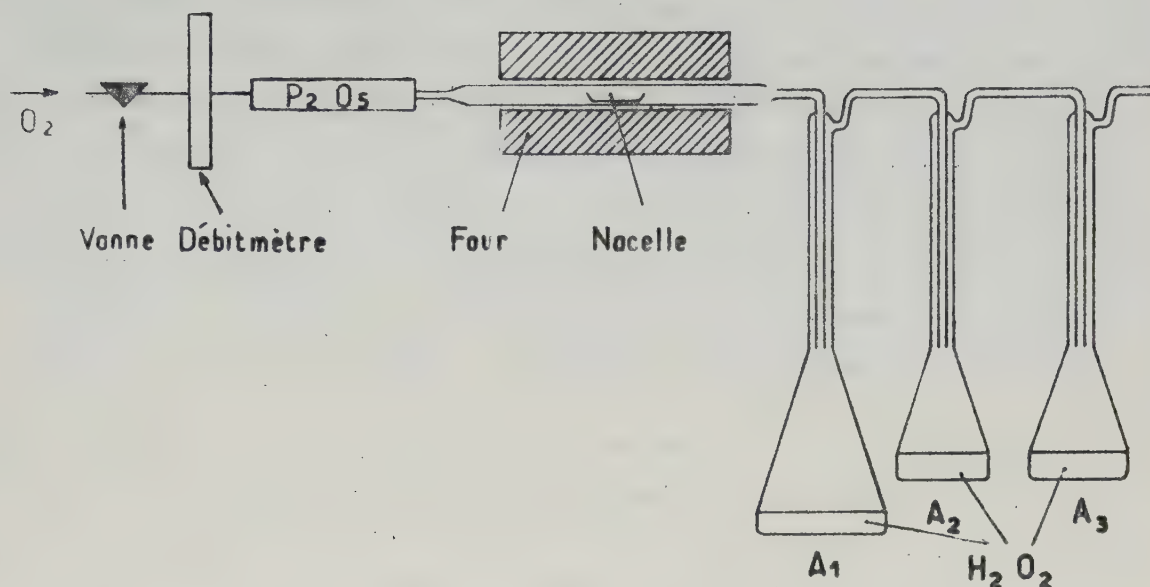
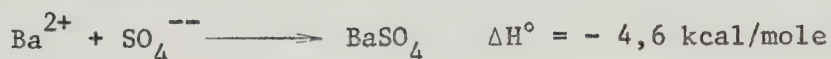


Fig. 9 - Dispositif de dosage du soufre
par grillage sous oxygène

successifs A_1 , A_2 , A_3 contenant une solution diluée d'eau oxygénée. Lors de la combustion, un intense brouillard s'échappe du tube de quartz et descend dans A_1 jusqu'à la nappe d'eau oxygénée. Une très faible partie gagne le deuxième absorbeur A_2 , le troisième A_3 jouant le rôle de flacon de contrôle. L'anhydride sulfureux se dissout très bien dans l'eau où il est aussitôt oxydé par le peroxyde d'hydrogène. Par contre l'anhydride sulfurique se "mouille difficilement" et ne se dissout que lentement. Il faut donc un faible courant d'oxygène pour permettre l'absorption des 2 gaz émanants. Nous avons effectué ces combustions avec un débit d'oxygène de 1 l/heure à 1150°C car les terres rares forment des sulfates très stables qui peuvent être la cause d'une erreur par défaut sur la détermination du soufre. Après une durée de grillage de 8 heures nous avons pu constater que la réaction était complète et les solutions absorbantes pouvaient alors être réunies. La détermination a été faite de deux manières :

- Par addition d'une quantité connue et excessive d'ions Ba^{2+} , on précipite le sulfate de baryum. On élimine alors l'eau oxygénée par évaporation à sec et l'excès de baryum est dosé par complexométrie au moyen de l'E.D.T.A. en utilisant, pour repérer le point d'équivalence, une méthode complexométrique (46).

- Bien que la réaction de précipitation du sulfate de baryum soit faiblement exothermique :



il est possible de la suivre par thermométrie, comme l'indique M. LEGRAND (47). Nous avons utilisé l'appareil décrit par RONDEAU (48) avec les conditions opératoires suivantes : l'agent titrant contenu dans la burette est une solution molaire de chlorure de baryum dont le débit est de 0,16 ml/minute. La solution à doser, additionnée d'eau afin que son volume soit de l'ordre de 80 ml, est placée dans les 2 récipients de titrage. La tension d'alimentation du pont est de 0,8 volt et la sensibilité de l'enregistreur de 2,5 mv. On peut ainsi obtenir une précision meilleure que 0,5% à condition que la longueur entre les 2 brisures ne soit pas trop faible. D'autre part, pour que celles-ci soient correctement visibles, il est nécessaire que la concentration de la solution de sulfate soit supérieure à 10^{-2} ion g/litre ce qui demande une prise d'essai considérable lors du grillage.

Il faut noter que cette méthode de grillage à haute température se prête bien à une automatisation. Elle a été réalisée par C. DUBOIS (49) pour la détermination du soufre dans les produits pétroliers lourds mais il est possible d'adapter cet appareillage au dosage de produits minéraux plus riches en soufre et plus réfractaires : l'échantillon, déposé sur une pastille conductrice, est chauffé par induction sous courant d'oxygène. L'anhydride sulfureux se dégageant est déterminé par iodométrie et on peut se ramener au soufre total à l'aide du rapport :

$$k = \frac{SO_3}{SO_2}$$

qui dépend des conditions de l'expérience et que l'on peut déterminer par

un dosage de produit connu, à la même température. Cette détermination est effectuée automatiquement par le tracé de la courbe intensité-potentiel.

II-5-2-2 - Oxydation en solution

Par action du brome (44) ou d'un bromate (45) en milieu acide, un sulfure peut être totalement oxydé en sulfate qu'on peut ensuite doser comme il a été décrit dans le paragraphe précédent. La détermination par gravimétrie présente le risque d'une erreur par excès car il est difficile de limiter l'absorption d'ions métalliques sur le précipité de sulfate de baryum.

II-5-2-3 - Décomposition acide

L'attaque d'un sulfure par un acide fort permet en général la libération quantitative de l'hydrogène sulfuré qui peut être recueilli dans l'acétate de zinc ou de cadmium. On peut alors libérer à nouveau l'hydrogène sulfuré du sulfure et le doser, in situ, par iodométrie. Cette méthode permet d'opérer sur des échantillons de faible masse tout en ayant une précision suffisante pour l'appréciation de la fin de réaction. D'autre part, une telle opération est simultanément un dosage et une séparation et nous avons exploité cet avantage en utilisant l'appareillage décrit à la figure 10. L'échantillon de sulfure, d'une masse comprise entre 110 et 150 mg, est placé dans l'eau distillée d'une cellule étanche dont le couvercle est percé de 4 rodages permettant :

- l'arrivée d'azote qui, barbotant dans la solution véhiculera l'hydrogène sulfuré libéré
- le départ de l'azote chargé d'hydrogène sulfuré.
- le contrôle de la température.
- l'introduction de l'acide fort.

Après un dégazage poussé de la cellule, une solution diluée d'acide chlorhydrique est introduite goutte à goutte sous vive agitation et à une température de l'ordre de 50°C. L'hydrogène sulfuré dégagé est entraîné par un faible courant d'azote et barbotte dans une solution d'acétate de cadmium qui coule d'une ampoule de réserve à travers un réfrigérant à air. Le sulfure de cadmium précipite et on peut apprécier

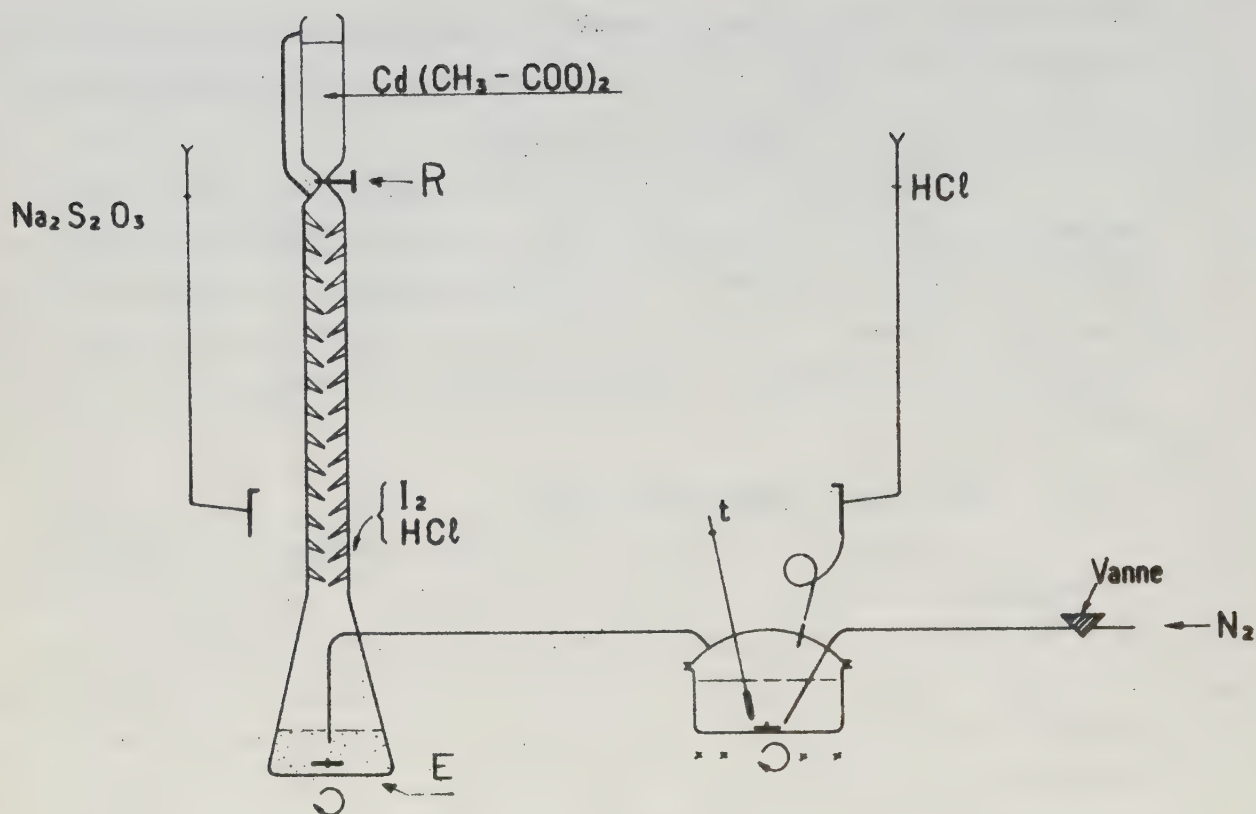


Fig. 10 DOSAGE DU SOUFRE PAR IODOMETRE

l'absorption par le niveau du front de précipitation dans le réfrigérant et régler ainsi l'écoulement de la solution par le robinet R (figure 10). Après disparition du sulfure et fin d'absorption de l'hydrogène sulfuré, la solution contenue dans l'erlen E est additionnée d'acide chlorhydrique et d'une quantité excessive et connue d'une solution d'iode. En effet, en solution diluée et acide la réaction suivante est quantitative :



On détermine ensuite l'excès d'iode par retour à l'aide de thiosulfate de sodium. La solution contenue dans la cellule renferme les chlorures des métaux initiaux et dans les cas des sulfures simples et mixtes contenant des éléments non complexables par l'ion fluorure à pH = 3,2, nous l'avons recueillie et utilisée directement pour le dosage de la

terre rare selon la méthode protométrique décrite au paragraphe II-5-1.

II-5-3 - Détermination des éléments métalliques non lanthanidiques

D'une manière générale un sulfure mixte soumis à une calcination à l'air ou sous oxygène conduit à un mélange d'oxydes ou à un oxyde mixte quand celui-ci existe. Connaissant la teneur en terre rare par la méthode de complexation par l'ion fluorure, on peut en déduire la concentration de l'autre métal par différence, à l'expressse condition qu'il n'y ait pas de volatilisation au cours de la calcination (cas du mercure). Cependant, nous avons souvent effectué une vérification en dosant le métal allié dans la solution chlorhydrique résultant du dosage du soufre. Ces métaux, Mn, Zn, Cd, Hg, Ba, Sr, Ca ont été dosés par complexométrie au moyen de l'EDTA.

Le tableau XII indique les conditions de dosage de ces métaux par le sel disodique de l'acide éthylèdiammine tétracétique.

Tableau XII

Dosage des métaux bivalents par l'EDTA

Métal	pH	Indicateur
Mn	10	Erio T
Zn	10	Erio T
Pb	10	Erio T
Cd	6 - 7	Erio T
Ba	10	Erio T
Sr	10	Erio T
Ca	12	

CHAPITRE TROISIEME

ETUDE DES GALLATES LANTHANIDIQUES

L'étude des gallates lanthanidiques nous a fourni un exemple de vérification et d'application du principe de synthèse exposé au chapitre premier. Nous avons pu ainsi observer et exploiter la pyrolyse à l'air des oxycarbonates mixtes à base de terres rares. La facilité de travailler dans ces conditions nous a conduit à de nouvelles observations sur le comportement de ces précurseurs avant de les utiliser en présence d'autres atmosphères telles que l'hydrogène sulfuré dont la difficulté de mise en oeuvre rend l'observation délicate.

Nous avons pu ainsi mettre en évidence deux avantages de cette méthode qui sont l'utilisation des basses températures nous ayant permis de découvrir dans ce cas de nouvelles phases métastables et la très large possibilité de mixité qui nous a conduit en particulier à la préparation de nouveaux luminophores.

III-1 - APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES DIFFERENTS GALLATES DES TERRES RARES

BERTAUT et FORRAT ont montré dès 1953 que les oxydes des terres rares pouvaient se combiner avec ceux des métaux de transition trivalents (V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co) pour former deux séries de composés :

- les uns de structure pérovskite déformée (51).
- les autres du type grenat qui présentent dans le cas du fer des propriétés ferrimagnétiques importantes (52).

En 1956, ces mêmes auteurs ont étendu ces résultats à deux éléments non transitifs, l'aluminium et le gallium (53). D'autres travaux font état de composés tels que $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ et Ln_3GaO_6 si bien qu'on peut dire que les terres rares se combinent au gallium et à l'oxygène pour former 4 types de composés dans lesquels le rapport terre rare/gallium varie conformément aux indications du Tableau XIII.

Tableau XIII

Rapport Ln/Ga dans les différents gallates

Ln/Ga	2 : 1	1 : 1	3 : 5	3 : 1
Exemple	$\text{Ln}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	LnGaO_3	$\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	Ln_3GaO_6

Nous nous sommes intéressé aux composés 1 : 1 et 3 : 5 dont nous donnerons d'abord un bref rappel de leurs caractéristiques cristallographiques.

III-1-1 - Composés 1 : 1 du type pérovskite

Dans une importante étude consacrée aux scandates, vanadites, gallates et chromites des terres rares (54) GELLER a montré que les composés LnMO_3 où M est un cation trivalent et Ln une terre rare, avaient le plus souvent une structure pérovskite orthorhombique comme GdFeO_3 . SCHNEIDER et ROTH (55) ont conclu en 1961, d'une vaste étude de 69 systèmes binaires contenant les oxydes des cations trivalents, que tous les systèmes $\text{Ln}^{3+} \text{M}^{3+} \text{O}_3$ présentaient la structure pérovskite. Ils ont aussi montré, par l'étude des systèmes binaires $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$, les domaines d'existence des composés 1 : 1, 2 : 1, 3 : 5 et 3 : 1 et des solutions solides intermédiaires. MAREZIO et REMEIKI (56) ont synthétisé en 1966 les gallates de gadolinium, d'yttrium et d'ytterbium et leur ont attribué une structure pérovskite à déformation orthorhombique. Ils ont, en 1967, étendu leurs méthodes à la presque totalité de la série des lanthanides (57) puisqu'ils ont obtenu 13 monogallates lanthanidiques dont ils ont donné les paramètres de la maille isostructurale des orthoferrites correspondants.

La structure pérovskite (du nom du russe L.A. PEROVSK qui découvrit le titanate naturel de calcium) est cubique dans le cas idéal (figure 11).

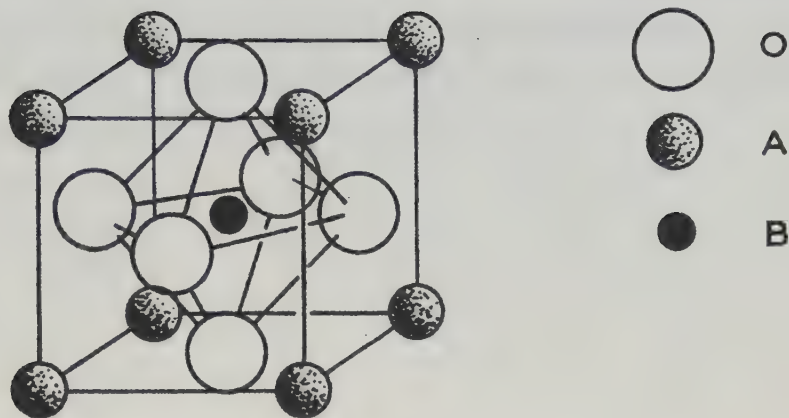


Fig.11
Maille pérovskite idéale

- Les ions Ln^{3+} sont disposés aux 8 sommets du cube en position 000 et sont communs à 8 cubes.

- Les ions O^{--} se placent au milieu des 6 faces en position $1/2$ $1/2$ 0 et appartiennent à 2 cubes.

- Les ions Ga^{3+} occupent le centre du cube en position $1/2$ $1/2$ $1/2$ et se trouvent donc au centre d'un octaèdre admettant un ion O^{--} en chacun de ses sommets. Cette structure idéale ne se rencontre en fait que dans un nombre limité de composés (BaZrO_3 et SrTiO_3) ; la maille cubique est souvent déformée et on passe d'une classe de symétrie maximale à une classe de symétrie moindre qui peut être

- Quadratique lorsque le raccourcissement ou l'allongement a lieu suivant un axe quaternaire du cube. La maille est peu déformée, comporte une seule unité ABO_3 , une arête devenant légèrement supérieure aux deux autres :

$$a \approx a_0 \approx c_0$$

Les composés entrant dans cette catégorie sont peu nombreux : on peut citer le titanate de plomb PbTiO_3 . Le groupe d'espace est D_{4h}^{16} $P 4/ m m m$.

- Rhomboédrique quand l'allongement ou le raccourcissement a lieu suivant une diagonale de face. La maille élémentaire (figure 12) qui

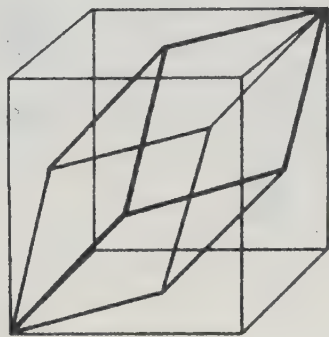


Fig. 12

Pérovskite rhomboédrique

contient 2 unités formulaires

est un rhomboèdre d'angle α voisin de 60° et d'arête $a \approx a_0 \sqrt{2}$

Le groupe d'espace d'un tel réseau est $D_{3d}^5 - R \bar{3}n$. C'est dans ce type de pérovskite que cristallisent

les aluminates LaAlO_3 , NdAlO_3 ainsi que le manganite LaMnO_3 , le cobaltite LaCoO_3 et les gallates.

- Orthorhombique quand l'allongement a lieu selon une diagonale du cube. La maille élémentaire (figure 13) qui contient 4 unités formulaires est un parallélépipède d'axes $a \approx b \approx a_0 \sqrt{2}$ et $c \approx 2 a_0$. Le groupe d'espace est D_{2h}^{16} $P b n m$.

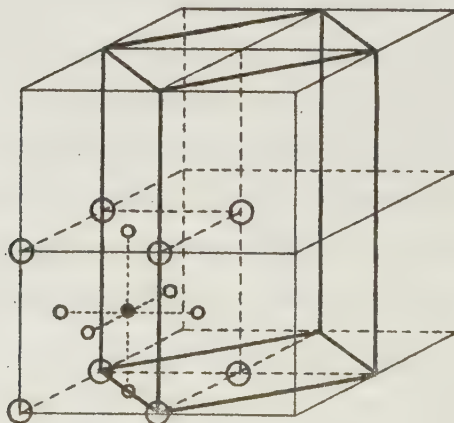


Fig. 13

Pérovskite orthorhombique

C'est à ce type de pérovskites qu'appartiennent la plupart des ferrites, chromites, aluminates, manganites et gallates de terres rares ainsi d'ailleurs que beaucoup d'autres composés de formule ABO_3 tels que $CaTiO_3$, $CaZrO_3$... Le domaine de stabilité de la structure pérovskite peut être évalué par la relation de GOLDSCHMIDT (58)

$$\frac{R_{Ga^{3+}} + R_{O^{--}}}{t} = \sqrt{2} \frac{R_{Ln^{3+}} + R_{O^{--}}}{t}$$

où R sont les rayons ioniques des éléments et t un facteur de tolérance compris entre 0,8 et 1,0. Pour tenir compte du caractère partiellement covalent des liaisons, ZACHARIASEN a fait intervenir des facteurs correctifs :

$$1,06 \frac{R_{Ga^{3+}} + R_{O^{--}}}{t} = 0,95 \sqrt{2} \frac{R_{Ln^{3+}} + R_{O^{--}}}{t}$$

III-1-2 - Composés 3 : 5 du type grenat

Les composés de formule $Ln_3M_5O_{12}$ cristallisent dans un système cubique isotype des grenats qui sont des silicoaluminates de métaux bivalents tels que $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$. Ce système cubique centré de groupe d'espace O_h^{10} Ia 3d est tel que la maille élémentaire, dont le paramètre est de l'ordre de 12 Å, contient 8 unités formulaires. Les ions bivalents se trouvent dans les sites 16 a octaédriques et les ions silicium dans les sites 24 d tétraédriques. Le remplacement des éléments bivalents et tétravalents par des éléments trivalents a été mis en évidence par YODER et KEITH (64). Les grenats ainsi formés par une terre rare, l'oxygène et le gallium ont le même système cristallin que les grenats naturels : la terre rare occupe les sites 24 c alors que les sites octaédriques 16 a et tétraédriques 24 d sont occupés par les mêmes ions trivalents Ga^{3+} . Ces composés ont été étudiés par BERTAUT et FORRAT (53)(59) et par BRUSSET et coll. (60).

III-1-3 - Composés 2 : 1 et 3 : 1

les composés 2 : 1 ont vraisemblablement une structure isotype de celle des aluminates correspondants préparés par WARSHAW et ROY (61) et résolue par REED et CHASE (62). Elle est monoclinique, de groupe d'espace $P 2_1/c$.

Quant à la structure des composés 3 : 1, elle n'a pas à notre connaissance, été étudiée.

III-2 - PREPARATIONS HABITUELLES DES OXYDES MIXTES - GALLIUM TERRE RARE

III-2-1 - Méthode céramique

La méthode la plus utilisée pour préparer les oxydes mixtes à base de terres rares et de métaux trivalents est la réaction directe entre les oxydes simples. Mais ceux-ci sont très réfractaires et très peu réactifs, cette technique nécessite donc des maintiens prolongés à haute température (1300° à 1600°C) pour que la réaction puisse être considérée comme totale. Cette nécessité présente de nombreux inconvénients qui ont été signalés dès l'introduction de ce travail et pose en outre des problèmes techniques difficiles tels que le choix d'un réfractaire inerte comme récipient. Il est souvent indispensable de recourir aux métaux précieux et pour l'étude déjà citée (55) (des ferrites, chromites, aluminates et gallates lanthanidiques) SCHNEIDER, ROTH et WARING ont utilisé des nacelles en iridium. Tous les auteurs qui ont préparé des gallates des terres rares ont utilisé ce mode de préparation décrit par MOELLER et KING (65). Les produits de départ sont les oxydes de terres rares et de gallium qui, mélangés en quantités convenables sont finement broyés et maintenus pendant 8 heures au minimum à 1300°C.

III-2-2 - Autres méthodes

Une autre méthode de préparation de ces gallates consiste à décomposer les grenats correspondants à haute température en présence d'un flux. Découverte par MAREZIO, REMEIKA et JAYARAMAN (66) cette méthode fut appliquée aux gallates d'yttrium, de gadolinium et d'ytterbium par les mêmes auteurs et DERNIER (56) en 1966 puis à toute la série des terres rares (57). La préparation des premiers termes de la série, LaGaO_3 , NdGaO_3 et PrGaO_3 peut être effectuée à la pression atmosphérique (67) tandis que les composés contenant une terre rare plus lourde nécessitent une pression plus élevée de l'ordre de 70 kbar à 1000°C environ. Les synthèses hydrothermales de MILL (68) utilisées pour la préparation de ces grenats

constituent déjà des méthodes de basses températures (500°C environ) mais elles nécessitent en contre-partie, une forte pression de l'ordre de 1500 bar.

Un certain nombre d'auteurs ont travaillé à l'amélioration et au remplacement de ces laborieux procédés :

Il faut citer en particulier, la déshydratation thermique des coprécipités d'hydroxydes. Cette méthode, réalisant le mélange intime de particules amorphes favorise la réaction. Toutefois, on peut constater souvent qu'on est ramené aux conditions d'une réaction entre oxydes cristallisés très bien mélangés car ceux-ci, à l'état de gel humide, cristallisent facilement. De ce fait le gain de température n'est qu'à peine appréciable et d'autre part, cette méthode n'est pas satisfaisante si l'on veut obtenir des produits très purs. Il est en effet difficile d'éviter l'adsorption sur les gels, d'impuretés solubles qui, si elles ne sont pas à l'état de composés volatils, souilleront le produit oxydé final.

S'appuyant sur les travaux réalisés dans notre laboratoire depuis 1963, fondés sur la méthode générale de pyrolyse des complexes organiques préconisée par J. PARIS (1), nous avons tenté d'imaginer de nouvelles synthèses n'ayant pas les inconvénients des précédentes.

III-3 - ETUDE DES GALLATES DE FORMULE LnGaO_3

III-3-1 - Préparation et analyse du précurseur

Nous avons exposé la préparation et les propriétés des citrates de gallium et des terres rares (I-3-2 et I-2-1). Par évaporation d'une solution ammoniacale contenant une mole de citrate de gallium pour une mole de citrate lanthanidique, on obtient un citrate mixte que l'on peut écrire $\text{LnGaCit}_2, x \text{H}_2\text{O}$. L'analyse thermogravimétrique, pratiquée telle que nous l'avons exposée au paragraphe II-1 montre que la décomposition à l'air se déroule de manière continue de 60°C à environ 500°C, température à laquelle apparaît le palier de l'oxycarbonate qui se décompose ensuite en libérant le gaz carbonique et en laissant l'oxyde mixte correspondant au palier final et définitif.

Les thermogrammes obtenus (dont un exemple est donné figure 14) comparés à ceux de la décomposition du mélange mécanique des 2 citrates en quantités équimoléculaires confirment l'existence des citrates mixtes.

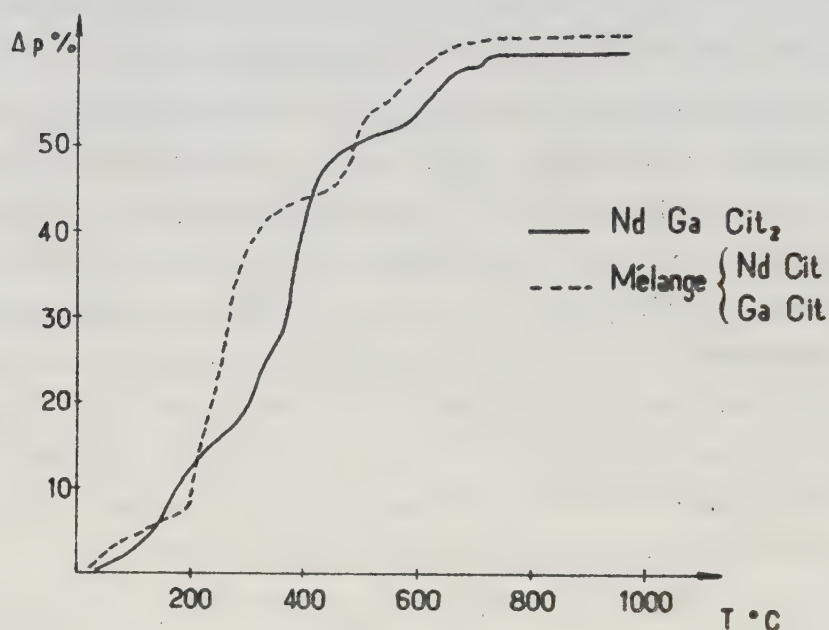


Fig. 14. Analyses thermogravimétriques du citrate mixte Nd - Ga et du mélange correspondant.

Les températures caractéristiques pour chacune des terres rares étudiées sont rassemblées dans le tableau XIV.

En reproduisant les conditions de l'analyse thermogravimétrique dans un four à l'air, on peut isoler ces oxycarbonates mixtes dont l'examen radiocristallographique montre dans tous les cas l'absence totale de raies de diffraction. Ces oxycarbonates, obtenus par décomposition à l'air à une vitesse de chauffe de 600° par heure jusqu'à la température de début du premier palier sans maintien, ont ensuite été soumis à l'analyse thermique différentielle. Les courbes ainsi obtenues, dont la figure 15 reproduit le profil, nous indiquent, pour chaque composé, deux pics exothermiques aigus et successifs.

Tableau XIV
Analyse thermogravimétrique de
quelques citrates mixtes
à base de gallium

Citrate mixte	Zone de décomposition		Température de fin de décomposition de l'oxycarbonate
La-Ga-2 Cit	50	500	745
Pr-Ga-2 Cit	50	500	750
Nd-Ga-2 Cit	50	505	760
Sm-Ga-2 Cit	50	510	765
Eu-Ga-2 Cit	50	500	760
Gd-Ga-2 Cit	50	500	765
Dy-Ga-2 Cit	50	510	770
Yb-Ga-2 Cit	50	510	755
Y-Ga-2 Cit	50	520	750

On peut observer en outre, spécialement dans les cas des terres rares légères, que la décomposition de l'oxycarbonate marquée par un infléchissement de la courbe vers le bas (phénomène endothermique) est brusquement interrompue par une cristallisation, donnant lieu à un pic exothermique aigu. Il est vraisemblable que le départ du gaz carbonique désorganise le réseau initial et induit la cristallisation d'une phase de basse température.

Les températures des pics obtenus sont réunies dans le tableau XV.

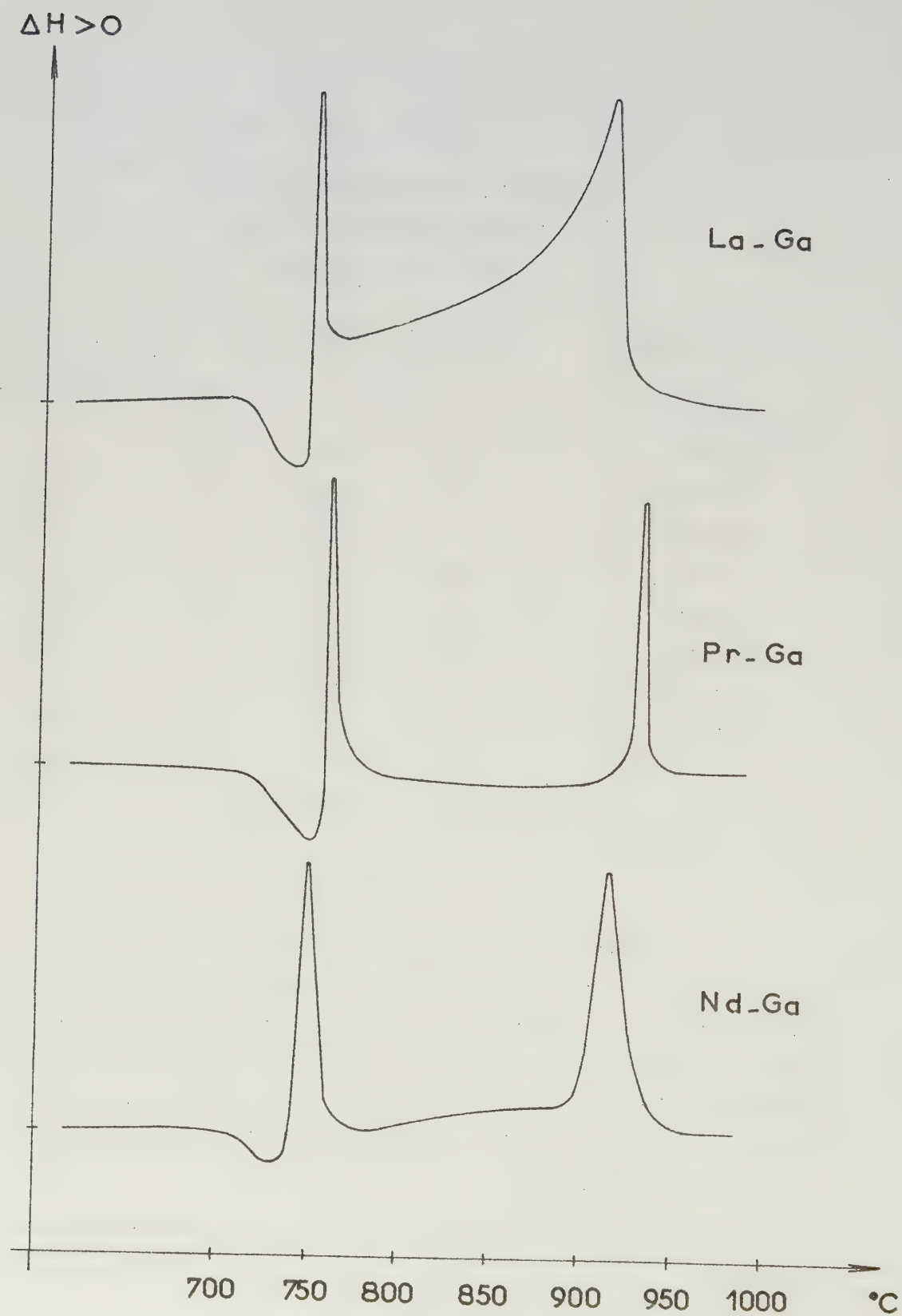
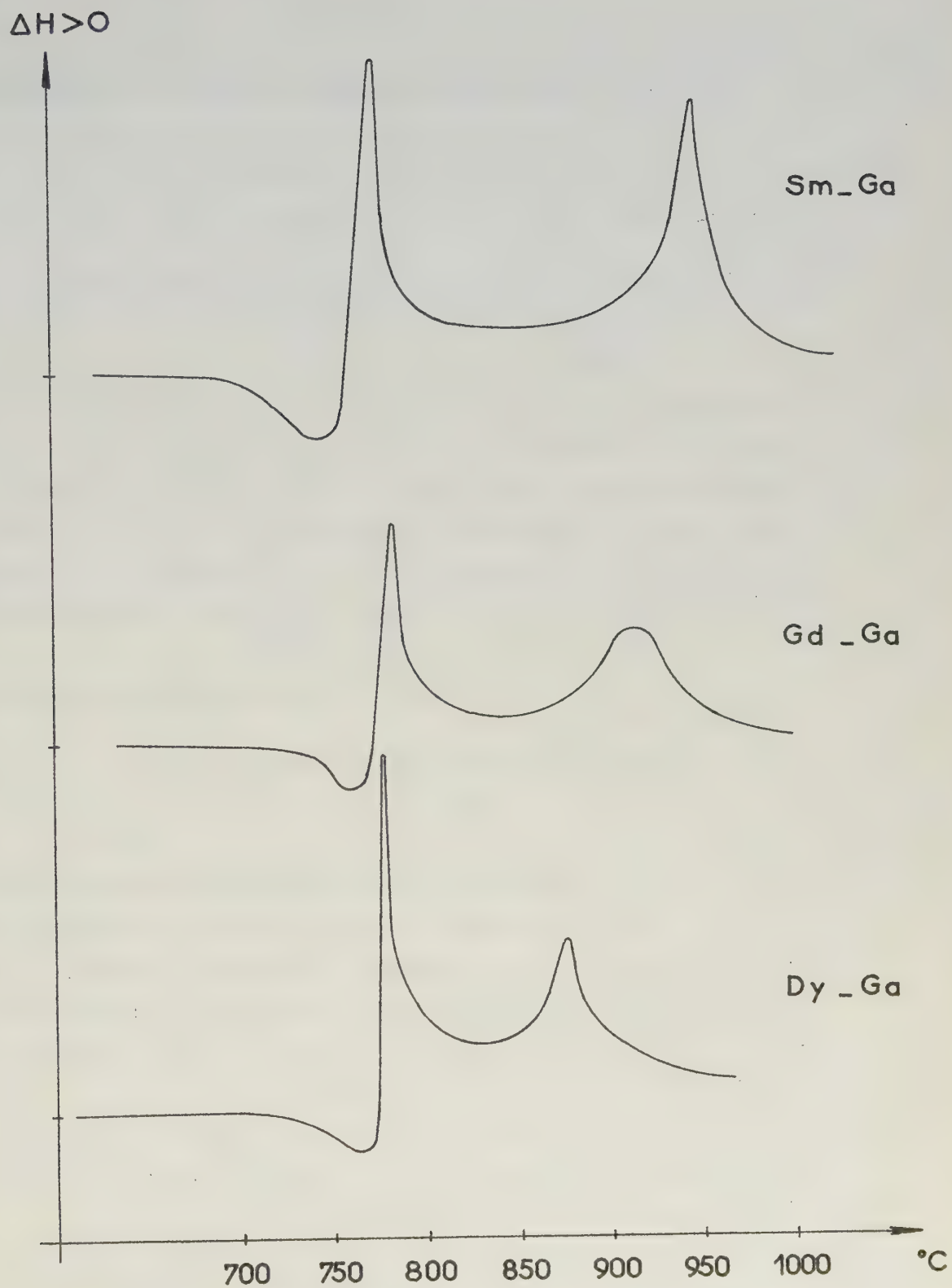


Fig. 15 - Courbes d'analyse thermique



différentielle des citrates mixtes terre rare - gallium

Tableau XV

Analyse thermogravimétrique des oxycarbonates lanthanidiques

Ln	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y	Yb
1 ^{er} pic	750	760	750	775	760	780	775	765	780
2 ^e pic	920	930	920	945	920	(910)	(875)	-	-

L'analyse thermique différentielle nous ayant révélé deux pics de cristallisation, nous avons reproduit les conditions de cette analyse dans un four ordinaire à l'air, de façon à isoler les deux phases cristallisées successives. Nous avons donc traité ces oxycarbonates à une température égale à celle du point milieu entre les 2 pics de cristallisation, avec un maintien de une demi-heure à cette température. L'analyse radiocristallographique des phases ainsi obtenues nous a conduit à distinguer deux groupes :

- les gallates des lanthanides dont le rayon est supérieur ou égal à celui de l'euporium.
- les gallates des lanthanides de plus faible rayon ionique.

III-3-2 - Monogallates des lanthanides légers (La à Eu inclus)

Nous avons observé (68 bis) pour les 5 premiers termes de la série une phase de basse température non encore signalée. La structure cristallographique est hexagonale et nous avons pu l'identifier grâce aux travaux de BERTAUT et MARESCHAL (69) qui, en 1963, l'avaient découverte et résolue dans le cas des aluminates.

La maille, dont l'arête est de l'ordre de $4 \text{ \AA}$ tandis que c est voisin de $10,5 \text{ \AA}$, contient deux unités formulaires et le groupe d'espace est $P 6_3 / m m c$ centrosymétrique.

Le gallium est placé dans une bipyramide triangulaire formée par cinq atomes d'oxygène et possède donc la coordination cinq. La terre

rare est entourée de huit atomes d'oxygène dont six, à courte distance, forment un octaèdre et les deux autres, plus éloignés sur le même axe ternaire, comme le montre la figure 16.



Figure 16

Gallate hexagonal

Nous avons donc reconnu cette structure à l'état pur pour les gallates de Pr, Nd, Sm et Eu. La figure 17 reproduit un exemple de diagramme de poudre obtenu avec la raie K_{α} du cuivre pour le gallate de néodyme tandis que le tableau XVI réunit les indexations des clichés de ces quatre composés.

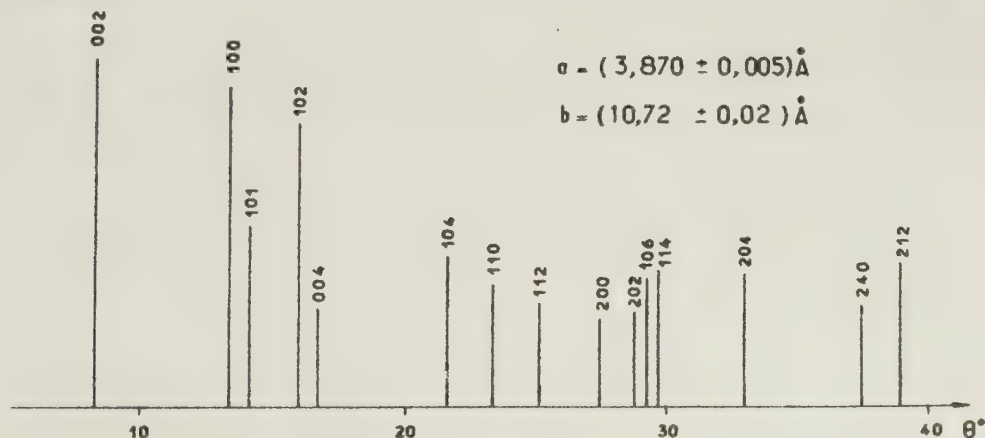


Figure 17

Cliché de poudre de NdGaO_3 hexagonal ($\text{Cu } K_{\alpha}$)

Tableau XVI

Distances interréticulaires des gallates hexagonaux
Chambre Debye-Scherrer ; CrK_α ; $\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$

Gallate de :		Pr $d(\text{\AA})$		Nd $d(\text{\AA})$		Sm $d(\text{\AA})$		Eu $d(\text{\AA})$	
h k l	L	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
0 0 2	m	5,35	5,35	5,35	5,36	5,35	5,35	5,34	5,34
1 0 0	m	3,366	3,372	3,349	3,350	3,304	3,311	3,304	3,311
1 0 1	m	3,216	3,217	3,189	3,198	3,157	3,165	3,163	3,163
1 0 2	F	2,847	2,854	2,838	2,841	2,813	2,817	2,814	2,815
0 0 4	m	2,679	2,678	2,680	2,682	2,675	2,676	2,675	2,675
1 0 4	m	2,097	2,097	2,092	2,094	2,081	2,082	2,080	2,080
1 1 0	m	1,946	1,947	1,934	1,034	1,912	1,913	1,911	1,911
1 1 2	m	1,829	1,830	1,819	1,820	1,800	1,801	1,801	1,800
2 0 0	f	1,686	1,686	1,676	1,675	1,655	1,656	1,654	1,655
2 0 2	f	1,607	1,608	1,598	1,599	1,582	1,582	1,581	1,582
1 0 6	f	1,577	1,577	1,578	1,578	1,572	1,571	1,570	1,569
1 1 4	f	—	—	1,569	1,569	1,556	1,556	1,555	1,555
2 0 4	m	1,427	1,427	1,421	1,421	1,409	1,408	1,408	1,408
2 1 0	f	1,275	1,275	1,267	1,266	1,252	1,252	1,252	1,251
2 1 2	f	1,240	1,240	1,233	1,232	1,219	1,219	1,219	1,218

Dans le cas du lanthane, la courbe d'analyse thermique différentielle (figure 15) montre deux pics successifs bien nets, mais le premier n'est pas encore achevé au moment où le second s'amorce. On pouvait donc supposer que la phase métastable, observée pour les éléments suivant le lanthane, serait plus instable encore dans le cas de cet élément.

C'est ce que nous a confirmé l'expérience puisqu'il ne nous a pas été possible d'isoler cette phase à l'état pur ; elle était toujours souillée du composé 2 : 1 ($\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$) et de la phase pérovskite. Nous avons tout de même pu indexer ce cliché et pour l'ensemble des gallates des lanthanides légers, nous avons rassemblé, dans le tableau XVII, les valeurs que nous affectons aux paramètres des phases hexagonales nouvelles.

Tableau XVII

Paramètres des phases hexagonales

Paramètres	La Ga O ₃	Pr Ga O ₃	Nd Ga O ₃	Sm Ga O ₃	Eu Ga O ₃
(a ± 0,005) Å ...	4,138	3,893	3,870	3,825	3,823
(c ± 0,02) Å ...	10,42	10,70	10,72	10,71	10,70
$\frac{c}{a}$	2,52	2,75	2,77	2,80	2,80

La figure 18 visualise ces résultats en montrant la variation des paramètres et de leur rapport en fonction du rayon ionique de la terre rare.

Comme l'indique l'analyse thermique différentielle (figure 15) ces phases de basse température se transforment facilement et par un traitement thermique approprié, on peut isoler la phase cristalline correspondant au domaine situé au delà du deuxième pic. L'examen radiocristallographique montre qu'elle appartient à un système pérovskite à déformation orthorhombique pour les gallates de La, Pr et Nd. Les résultats obtenus par l'indexation des clichés de rayons X sont en bon accord avec les données

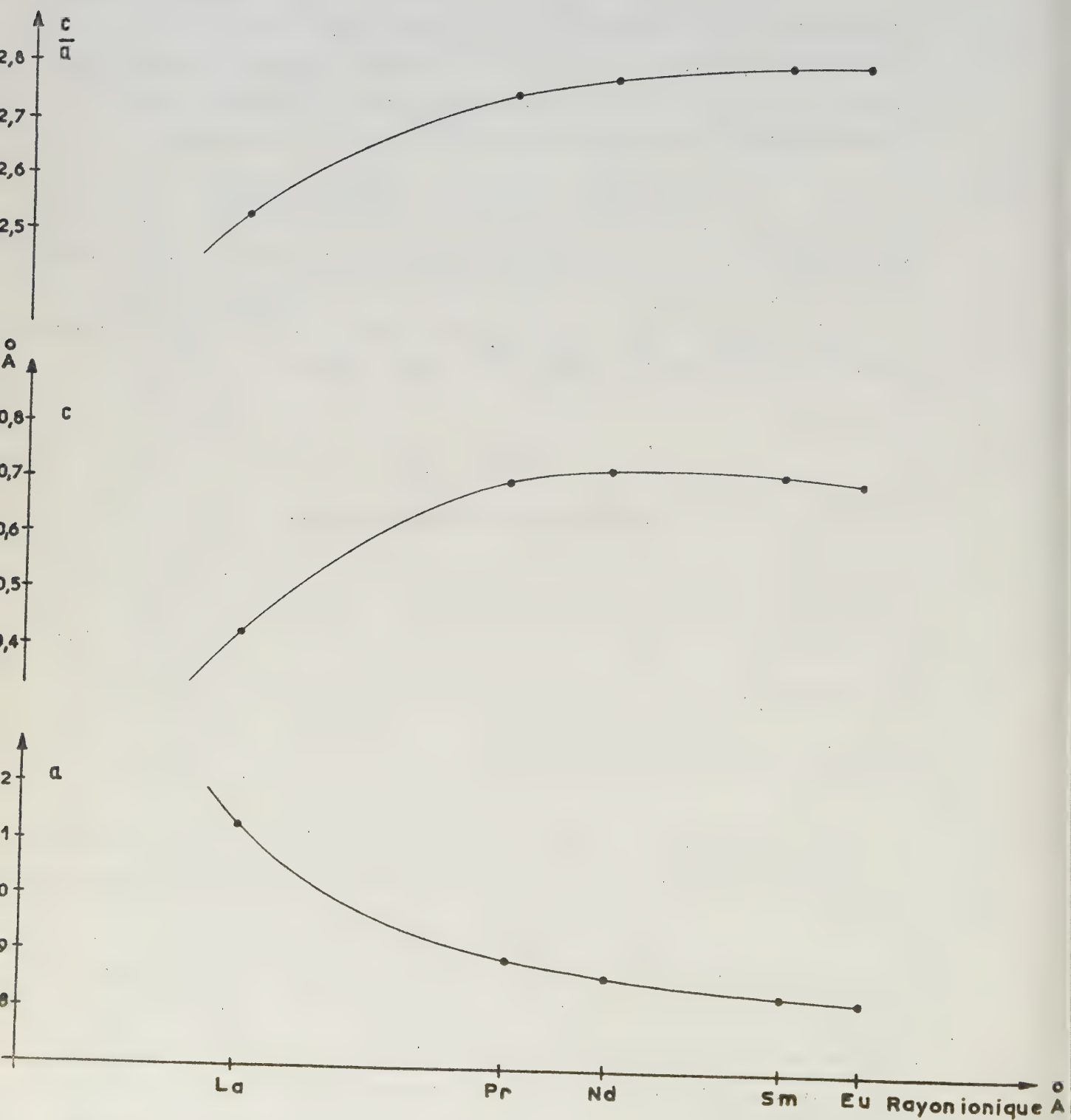


Fig.18 - Variations des paramètres des phases hexagonales en fonction du rayon ionique du lanthanide

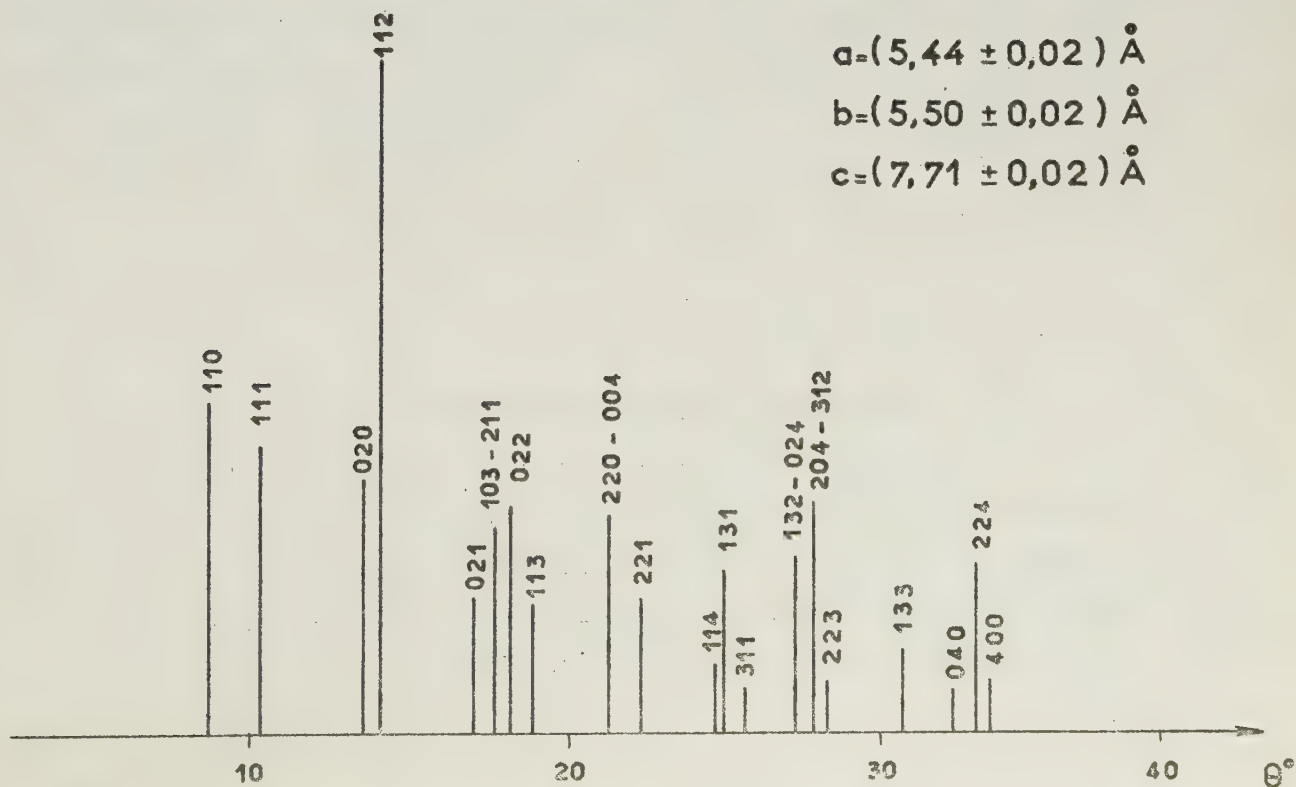
de la littérature comme le montre le tableau XVIII.

Tableau XVIII

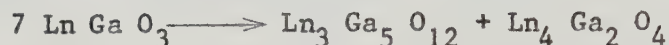
Ln	La		Pr		Nd	
	Auteurs	Ce travail	BRUSSET et coll. (60)	Ce travail	BRUSSET et coll. (60)	Ce travail
température d'obtention °C		920	1300	940	1300	930
$(a \pm 0,02) \text{Å}$		3,85	3,87	3,85	3,85	3,84

Nous avons reproduit sur la figure 19, le cliché de poudre du composé NdGaO_3 obtenu ainsi à 1000°C . C'est dans le cas de cette terre rare que la déformation orthorhombique est maximale et nous donnons les valeurs des paramètres dans cette notation.

Fig.19- Nd Ga O_3 perovskite orthorhombique



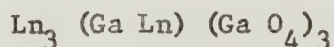
Dans le cas du samarium et de l'euporium, on peut observer à cette température, un mélange de grenat et du composé 2 : 1 formés selon le schéma suivant :



Si on élève la température jusqu'à 1000°C environ, cette réaction est fortement déplacée vers la gauche et on peut ainsi obtenir la phase pérovskite pure identique à celle à laquelle conduisent les procédés traditionnels.

III-3-4 - Gallates des lanthanides lourds (Gd, Dy, Y, Yb)

Dans ces 4 cas la pyrolyse à l'air des oxycarbonates 1 : 1 laisse un résidu qui, au moment de sa cristallisation, apparaît comme une solution solide de grenat que l'on peut écrire :



Ce composé subit ensuite une décomposition s'étalant sur un domaine de température assez large, ce qui se traduit par un pic large et aplati en analyse thermique différentielle. La solution solide s'appauvrit en terre rare en formant le composé 3 : 1 pour le gadolinium, le dysprosium et l'yttrium et le sesquioxyde dans le cas de l'ytterbium.

III-4 - SOLUTIONS SOLIDES

III-4-1 - Solutions solides hexagonales

La préparation d'un précurseur citrique mixte nous permet d'obtenir toutes les solutions solides d'oxydes hexagonaux que l'on désire. Il suffit de fabriquer un complexe de départ correspondant à la stoechiométrie de l'oxyde final. Nous donnerons dans les paragraphes suivants quatre exemples illustrant ces possibilités.

III-4-1-1 - Solutions solides hexagonales $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$

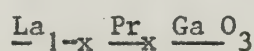
Nous avons préparé dans ce cas, deux solutions solides pour $x = 0,5$ et $x = 0,1$ en portant, à 780°C pendant une demi-heure, les oxycarbonates obtenus par pyrolyse à l'air des citrates mixtes correspondants, que l'on peut écrire :



L'analyse radiocristallographique nous a révélé dans les 2 cas des structures hexagonales dont le tableau XIX compare les paramètres avec ceux des composés LaGaO_3 et PrGaO_3 .

Tableau XIX

Paramètres des solutions solides hexagonales



	PrGaO_3	$\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{GaO}_3$	$\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{GaO}_3$	LaGaO_3
$a(\text{\AA})$	3,893	4,083	4,109	4,138
$c(\text{\AA})$	10,70	10,39	10,38	10,42
$\frac{c}{a}$	2,75	2,54	2,53	2,52
$V(\text{\AA}^3)$	70,22	75,10	76,22	77,41

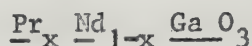
III-4-1-2 - Solutions solides hexagonales $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{GaO}_3$

Nous avons signalé que les autres gallates PrGaO_3 et NdGaO_3 avaient pu être obtenus à l'état pur dans leur structure hexagonale. Nous avons préparé les solutions solides de formule $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{GaO}_3$, x variant de 0 à 1 par intervalle de 0,2. Nous avons pu observer que la variation de x provoque une translation uniforme des raies du diagramme. On passe

donc de manière continue du réseau de Pr Ga O_3 à celui de Nd Ga O_3 par l'intermédiaire des solutions solides dont le tableau XX indique les paramètres.

Tableau XX

Paramètres des solutions solides hexagonales



x	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
$(a \pm 0,005) \text{Å} \dots$	3,893	3,880	3,880	3,878	3,880	3,870
$(c \pm 0,02) \text{Å} \dots$	10,70	10,70	10,71	10,71	10,72	10,72
$\frac{c}{a} \dots\dots\dots$	2,75	2,76	2,76	2,76	2,76	2,77

III-4-1-3 - Solutions solides hexagonales $\text{Pr}_x \text{Eu}_{1-x} \text{Ga O}_3$

Afin de mettre en évidence la possibilité de fabriquer des solutions solides avec des terres rares non voisines, nous avons exploré le système $\text{Pr}_x \text{Eu}_{1-x} \text{Ga O}_3$. On peut constater sur le tableau XXI la variation continue des paramètres des solutions solides successives.

Tableau XXI

Paramètres des solutions solides hexagonales



x	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
$(a \pm 0,005) \text{Å} \dots$	3,893	3,881	3,860	3,853	3,840	3,820
$(c \pm 0,02) \text{Å} \dots$	10,70	10,70	10,70	10,70	10,71	10,70
$\frac{c}{a} \dots\dots\dots$	2,75	2,76	2,77	2,78	2,79	2,80

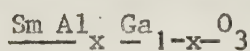
III-4-1-4 - Solutions solides hexagonales $\text{Ln Ga}_x \text{Al}_{1-x} \text{O}_3$

SZABO (5) avait montré que les aluminates des éléments samariques (Sm, Eu, Gd, Dy) pouvaient, lorsqu'on les prépare à basse température, cristalliser dans le système hexagonal ; ces phases métastables se transformant, par chauffage à plus haute température, en aluminates de structure pérovskite à déformation orthorhombique. L'analogie des structures nous incitait donc à essayer de préparer des solutions solides entre gallates et aluminates de terres samariques et nous avons pu effectivement vérifier que ces dernières se forment très facilement, dans le cas du samarium et de l'euprium.

La filière suivie pour une telle synthèse est analogue à celles précédemment décrites. Par pesée précise des 3 citrates, de terre rare, d'aluminium et de gallium et par évaporation de leur solution ammoniacale, on obtient un citrate mixte de formule $\text{Ln Ga}_x \text{Al}_{1-x} \text{Cit}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$. Ce dernier, pyrolysé à l'air, conduit à un oxycarbonate mixte dont l'analyse thermique différentielle indique deux pics exothermiques successifs. En reproduisant dans un four à l'air, une température de 20° supérieure à celle du premier pic, on obtient un composé pur de structure hexagonale, qui par chauffage se transforme en grenat et en composé 2 : 1 ($\text{Ln}_2 \text{Ga}_2 \text{O}_9$). Les tableaux XXII et XXIII réunissent les valeurs des paramètres obtenus pour deux séries de solutions solides à base de samarium et d'euprium.

Tableau XXII

Paramètres des solutions solides hexagonales



x	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
(a ± 0,005) Å ...	3,785	3,785	3,800	3,811	3,815	3,825
(c ± 0,02) Å ...	10,56	10,60	10,60	10,64	10,68	10,71
$\frac{c}{a}$	2,79	2,80	2,79	2,79	2,80	2,80

Tableau XXIII

Paramètres des solutions solides hexagonales



x	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
$(a \pm 0,005) \text{ \AA} \dots$	3,762	3,775	3,785	3,797	3,810	3,823
$(c \pm 0,02) \text{ \AA} \dots$	10,56	10,60	10,60	10,64	10,67	10,70
$\frac{c}{a} \dots\dots\dots$	2,81	2,81	2,80	2,80	2,80	2,80

Il est bien évident que ces aluminogallates peuvent aussi contenir plusieurs lanthanides et qu'en suivant des modes opératoires analogues à ceux qui viennent d'être décrits, on pourra préparer toute solution solide hexagonale du type $\text{Ln}'_x \text{Ln}''_{1-x} \text{Al}_y \text{Ga}_{1-y} \text{O}_3$, où Ln' , Ln'' désignent des lanthanides choisis entre La et Eu.

III-4-2 - Solutions solides pérovskites

Par chauffage des solutions solides hexagonales contenant des terres rares légères, on aboutit aux solutions solides pérovskites correspondantes. Il est possible en outre, d'incorporer dans le réseau pérovskite une petite quantité d'un ion étranger tel que le bismuth et d'obtenir ainsi des composés dopés dont les propriétés de luminescence sont intéressantes. En effet les matrices polycristallines à base de cations de terres rares tripositifs se prêtent particulièrement bien à l'étude du centre lumino-gène bismuth en raison de la similitude des rayons des ions Ln^{3+} et Bi^{3+} .

Une étude systématique des propriétés de luminescence de composés tels que les oxydes, orthovanadates, et phosphates des terres rares a été entreprise par le Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de LYON (70)(71)(72)(73). Les monogallates lanthanidiques se situant dans cette ligne de composés, ont été préparés et dopés au bismuth en utilisant notre procédé de synthèse ; les spectres de luminescence de l'ion Bi^{3+} ont été observés sur la forme pérovskite à déformation orthorhombique (74).

III-5 - ETUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DE La Ga O_3 (Bi)

L'appareillage utilisé pour ces mesures étant nouveau, nous le décrirons brièvement en insistant sur les points originaux de sa conception.

III-5-1 - Spectres d'excitation

On utilise le fond continu du domaine spectral ultra-violet d'une lampe à arc concentré dans le xénon (Osram X BO - 450 W/4). Les " phosphors " sont disposés à l'intérieur d'un cryostat MERIC dont la température peut être choisie entre 10 et 400°K. Les spectres des phosphors ainsi analysés, représentés sur la figure 20, montrent l'influence de la concentration en dopant et l'influence de la température. On peut observer deux bandes dans le domaine ultra-violet pour les longueurs d'onde $\lambda = 2400 \text{ \AA}$ et $\lambda = 3070 \text{ \AA}$ à 77°K. A la température ambiante, les maxima sont déplacés de 25 Å vers les grandes longueurs d'onde. Sur ces 2 figures les spectres sont rapportés, pour chaque longueur d'onde à un même nombre de photons incidents.

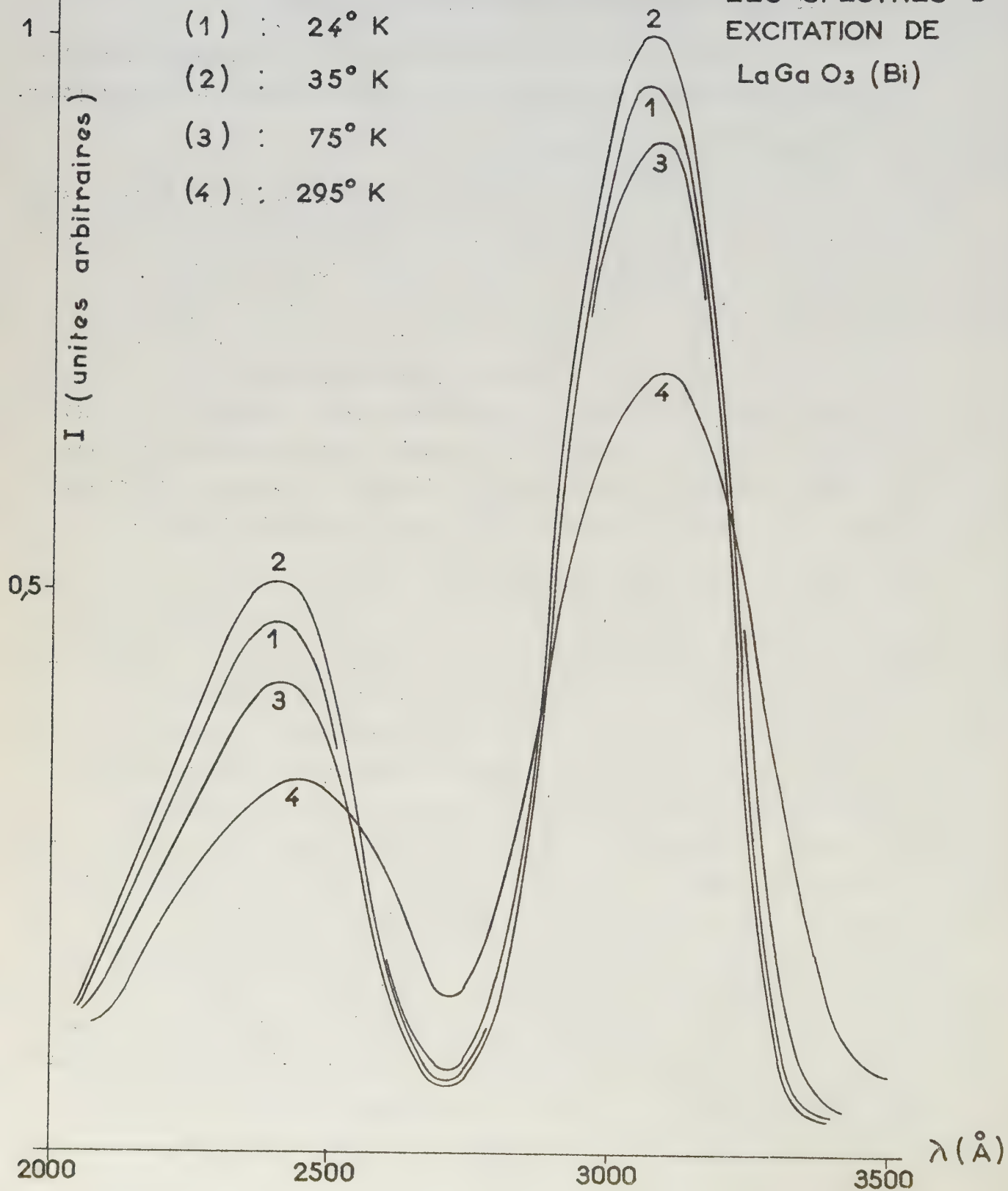
III-5-2 - Spectres d'émission

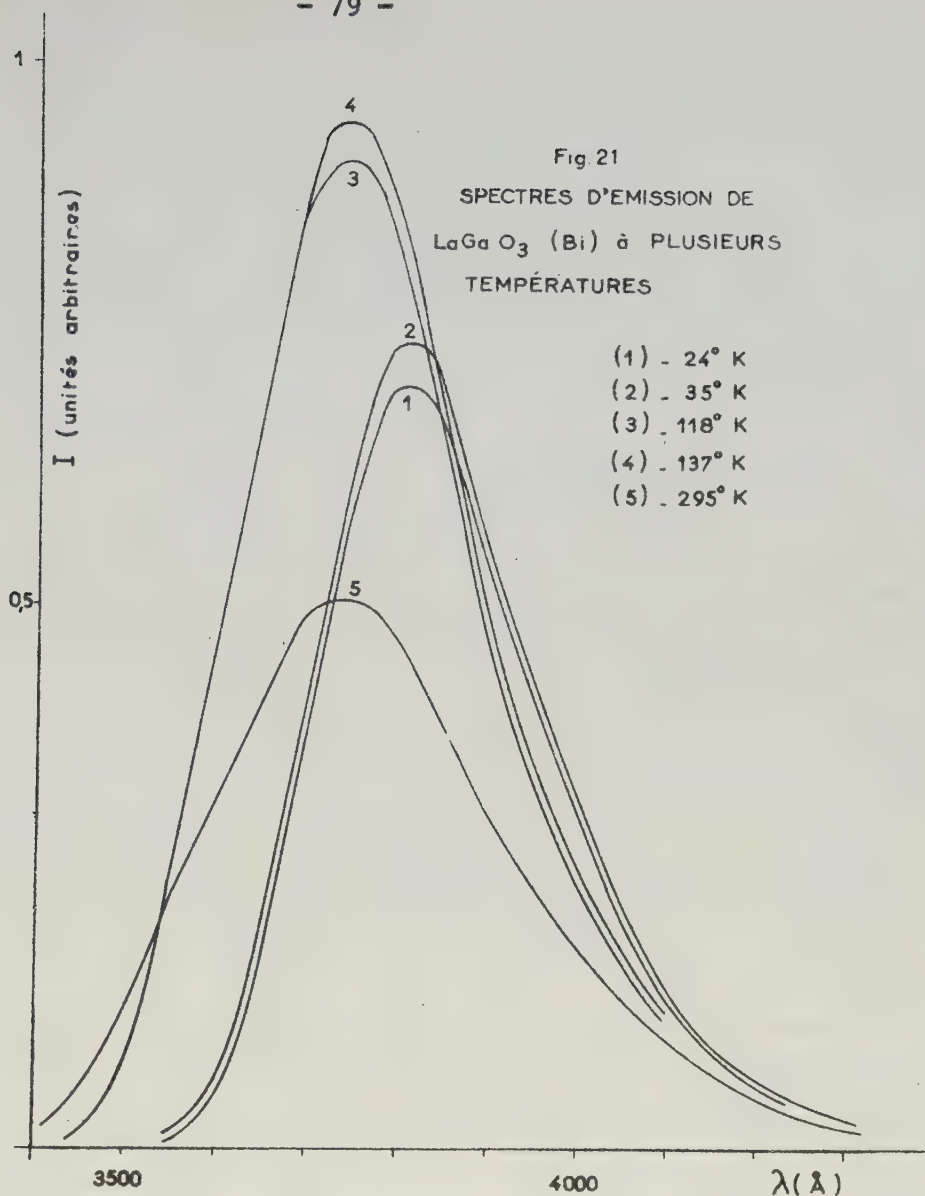
Les spectres d'émission sont réalisés au moyen d'un monochromateur à réseau Jobin-Yvon HRS 1 à la sortie duquel on place un photomultiplicateur EMI 6256 S, sensible dans l'ultra-violet. Le monochromateur d'excitation disperse le rayonnement de la lampe X BO - 450 W/4 aux longueurs d'onde des maxima précédemment déterminés. La bande d'émission, représentée sur la figure 21, est indépendante de la longueur d'onde excitatrice. Une élévation de la température provoque à la fois un déplacement du maximum ($\lambda = 3720 \text{ \AA}$ à 295°K et $\lambda = 3800 \text{ \AA}$ à 30°K), un accroissement notable de largeur de bande à mi-hauteur et une diminution de l'intensité émise. Notons en outre que l'intensité est maximale pour une teneur voisine de 5.10^{-3} atome de bismuth par mole de composé et que le réseau peut contenir des proportions importantes d'activateur, l'extinction par concentration n'intervenant qu'au delà de 6.10^{-2} atome de bismuth par mole de gallate.

Fig.20

INFLUENCE DE LA
TEMPERATURE SUR
LES SPECTRES D'
EXCITATION DE
LaGaO₃ (Bi)

- (1) : 24° K
- (2) : 35° K
- (3) : 75° K
- (4) : 295° K





III-5-3 - Durées de vies

Dans le but de préciser la cinétique de la fluorescence à l'intérieur du centre luminogène ainsi que l'attribution des niveaux d'énergie, la mesure des durées de vie τ des niveaux excités a été faite à partir du déclin de la fluorescence en utilisant un générateur d'éclairs bien plus brefs que τ et dont le spectre est intense entre 2000 et 3500 Å. Le déclin est photographié sur l'écran d'un oscillographe cathodique. Le composé $\text{LaGaO}_3 (\text{Bi})$ est excité au moyen d'une lampe flash au deutérium dont les radiations émises, riches dans la région spectrale du "phosphor", sont dispersées par un monochromateur BAUSCH et LOMB. Comme le montre le tableau XXIV la diminution de la température a pour effet d'allonger la constante τ .

Tableau XXIV

T°K	77	153	213	273	295
$\tau\mu$	210	6,1	1,3	0,7	0,28

III-5-4 - Attribution

Les propriétés de fluorescence des substances cristallines contenant de faibles quantités d'un ion activateur sont liées aux transitions électroniques de cet ion. L'ion Bi^{3+} comme l'ion Tl^+ et l'ion Pb^{2+} , appartient à la série des ions isoélectroniques du mercure dont la configuration est $6s^2$ dans l'état fondamental (niveau 1S_0) et, dans le premier état excité $6s\ 6p$ (niveaux 1P_1 , $^3P_{0,1,2}$). Dans ce cas, seules les transitions $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ et $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ sont permises, car les niveaux 3P_2 et 3P_0 sont métastables. L'analogie des spectres ici obtenus avec ceux de La_2O_3 (Bi) (70) montre que les maxima observés caractérisent bien les transitions propres de l'ion Bi^{3+} . On est ainsi conduit à associer la bande $\lambda = 3070\text{ \AA}$ à la transition $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, l'autre maximum pouvant être attribué à la transition $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$. Comme la retombée $^1P_1 \rightarrow ^3P_1$ est non radiative, la bande ultra-violettes correspond à la transition $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$. Il en résulte que le décalage de STOKES est plus faible que pour La_2O_3 (Bi). L'augmentation importante de la constante τ à basse température est en accord avec des résultats antérieurs (73) ; elle traduit la présence d'un niveau métastable, probablement 3P_0 , qui piège les électrons portés sur le niveau 3P_1 . De plus, la valeur $\tau = 2,8 \cdot 10^{-7}\text{ s}$ à 295°K , confirme l'attribution de la bande d'émission à une transition dipolaire électrique du type $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$. Par analogie avec le comportement du centre luminogène Bi^{3+} dans La_2O_3 on peut, pour ce centre activateur, proposer le modèle indiqué à la figure 22.

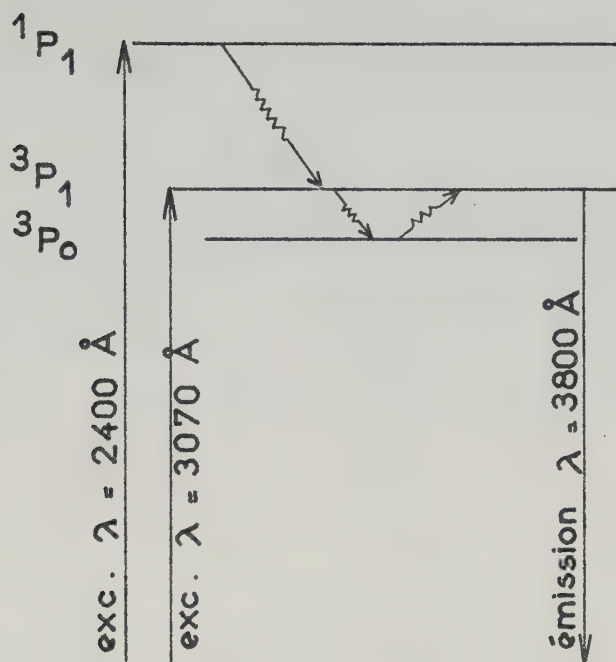


Figure 22

Cinétique de la fluorescence interne
au centre Bi^{3+} dans La Ga O_3

III-6 - ETUDE DES GALLATES DE FORMULE $\text{Ln}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$

Nous avons préparé la série des gallates de type grenat en utilisant la même méthode que pour les monogallates. Ces composés sont connus et seul celui du lanthane ne se forme pas en raison de la trop grande dimension de l'ion La^{3+} . Les auteurs ayant travaillé sur ces produits les ont généralement préparés par réaction entre oxydes. BRUSSET et coll. (60) soulignent la nécessité d'un traitement de 20 h à 1500°C pour que la réaction puisse être considérée comme totale. Par décomposition des complexes citriques correspondant au rapport $\text{Ln} / \text{Ga} = 5/3$, nous avons pu obtenir dès 900°C ces mêmes composés absolument exempts d'autre phase et dans un état de cristallisation suffisant pour en déterminer les paramètres qui sont en bon accord avec ceux donnés par la littérature comme le montre le tableau XXV et la figure 23.

Il est, là encore possible de synthétiser toutes les solutions solides du type grenat et de formule $\text{Ln}'_x \text{Ln}''_{3-x} \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ de même que celles de formule $\text{Ln}'_x \text{Ln}''_{3-x} \text{Ga}_y \text{Al}_{5-y} \text{O}_{12}$ car les terres rares et l'al-

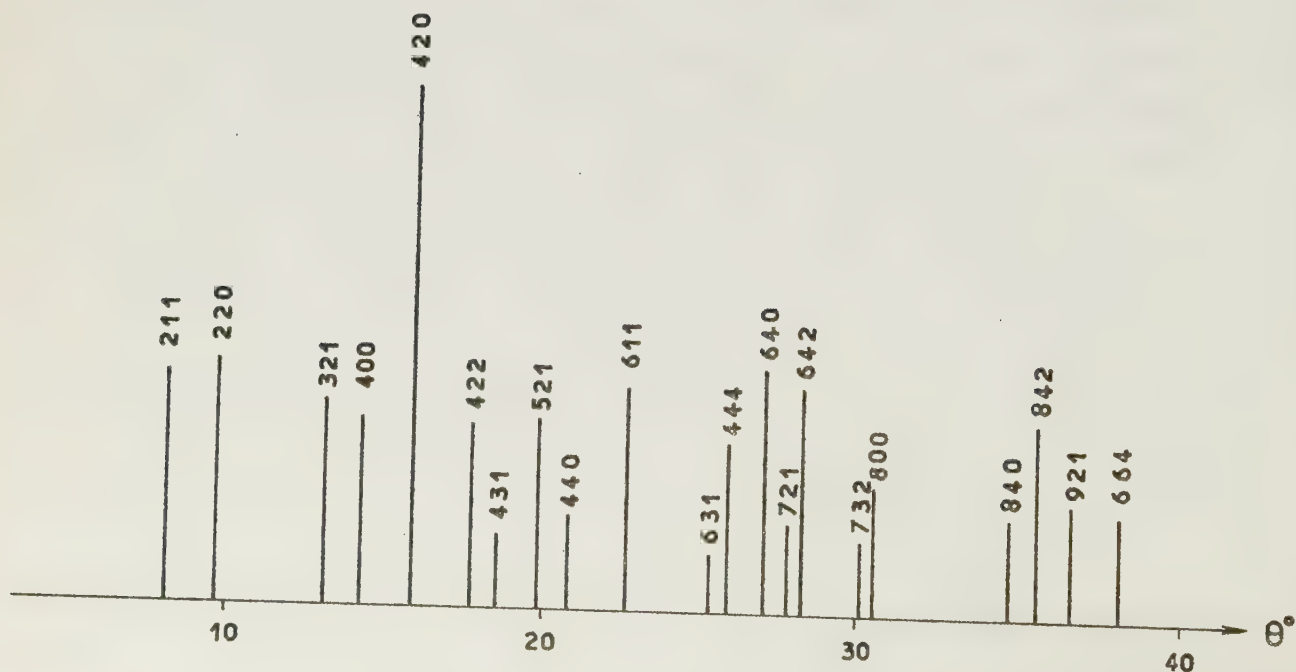
minium peuvent former ce même type de composés.

Tableau XXV

Paramètres des gallates $\text{Ln}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$

Ln	d'après BERTAUT et FORRAT (52-59)	d'après BRUSSET et coll. (60)	nos résultats
Pr	12,57	12,55	12,550
Nd	12,50	12,50	12,505
Sm	12,42	12,43	12,425
Eu		13,39	12,391
Gd	12,39	12,35	12,352
Dy	12,32	12,30	12,308
Yb		12,16	12,171
Y	12,30	12,29	12,35

Fig.23 - $\text{Sm}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ Grenat



CHAPITRE QUATRIEME

ETUDE DES SULFURES SIMPLES

DES LANTHANIDES

Ce quatrième chapitre illustre l'utilisation des oxycarbonates amorphes aux rayons X, en lieu et place des oxydes, pour la préparation des sulfures simples des terres rares.

Après un bref rappel des méthodes traditionnellement utilisées pour l'obtention de ces composés, nous exposerons les résultats et les avantages de notre méthode dans quelques exemples particuliers de composés simples et de leurs solutions solides.

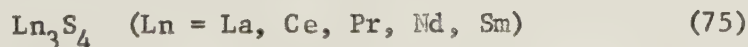
IV-1 - INTRODUCTION

Les composés du soufre avec les éléments des terres rares et les travaux qui y ont été consacrés sont très nombreux. Une vue générale des systèmes obtenus a récemment été publiée par J. FLAHAUT et P. LARUELLE (124) et nous reproduisons sur le tableau XXVI la répartition des phases connues en fonction de la composition et de la terre rare.

La synthèse de la plupart de ces composés commence nécessairement par celle des sesquisulfures ou des polysulfures, auxquels nous nous sommes donc intéressé dans le but d'en améliorer les conditions de préparation, en les obtenant à basse température et dans un état de faible cristallisation.

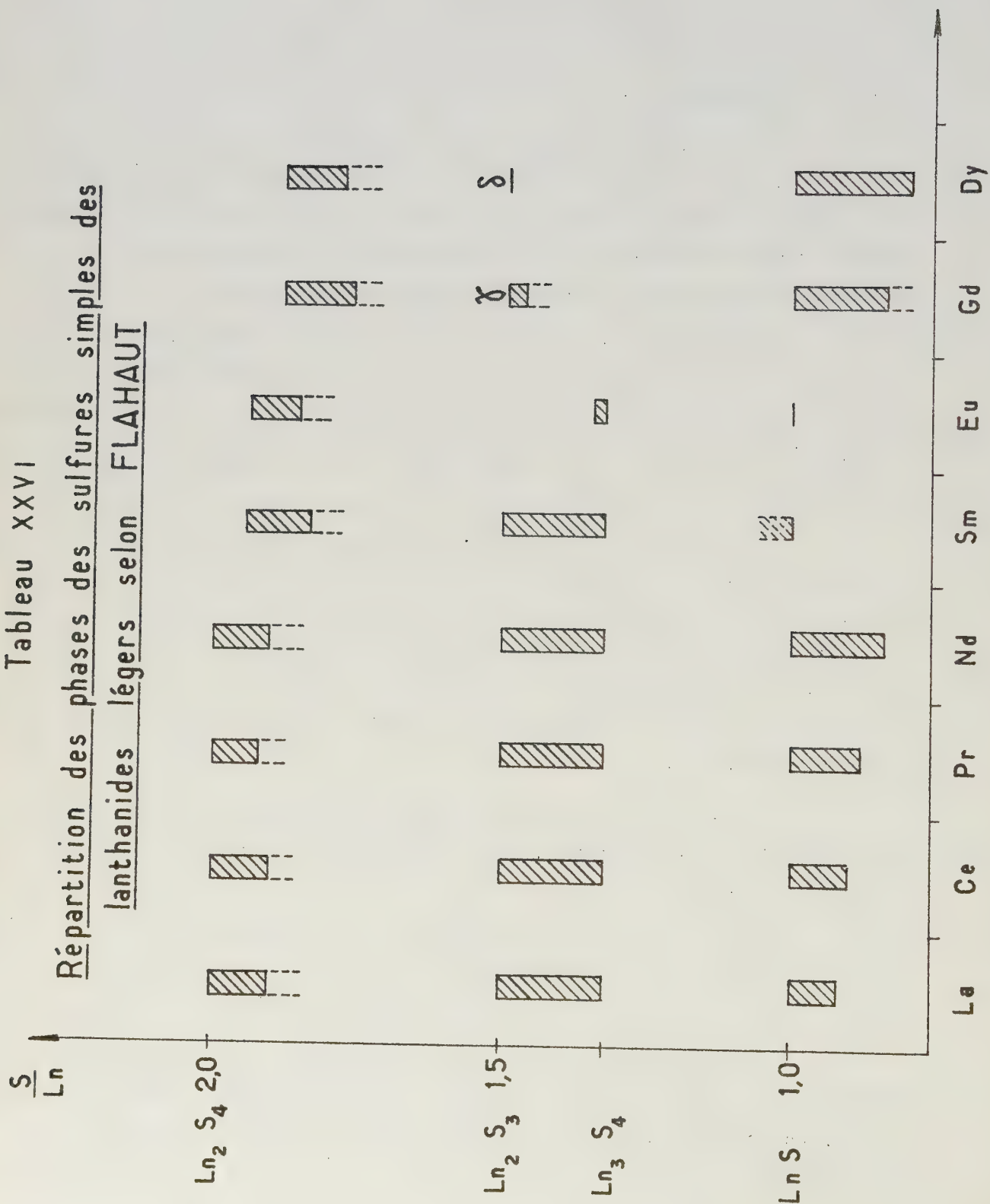
Il est en effet habituel de préparer les dérivés inférieurs tels que Ln_3S_4 et Ln S en partant des sesquisulfures correspondants. On peut faire agir l'aluminium qui, à 1300°C , sous vide, fixe le soufre sous forme d'un sulfure d'aluminium qui est évacué par sublimation à 1500°C environ alors que l'excès d'aluminium se volatilise laissant, selon la terre rare, des composés plus ou moins pauvres en soufre tels que Ln_3S_4 , Ln_5S_7 ou Ln S , parfois en mélange.

D'autre part, les métaux des terres rares se combinent aux sesquisulfures correspondants vers 1300°C , sous vide, pour conduire aux composés inférieurs suivants :



Les monosulfures Ln S peuvent eux-mêmes se combiner aux sesquisulfures vers 1400°C sous vide ou sous argon pour donner, suivant les terres rares, les composés Ln_3S_4 ou Ln_5S_7 dont c'est le meilleur procédé de préparation.

Tableau XXVI
Répartition des phases des sulfures simples des
lanthanides légers selon FLAHAUT



Les sesquisulfures peuvent enfin conduire aux composés supérieurs, les polysulfures Ln_2S_4 , par addition de soufre en ampoule scellée. Cette méthode serait la seule utilisée pour préparer ces polysulfures lanthanidiques.

Les sesquisulfures constituent en outre, comme nous le verrons au chapitre VI, des produits de départ pour la préparation des oxysulfures.

Cette brève revue fait apparaître les sesquisulfures comme intermédiaires nécessaires dans la synthèse de la plupart des composés sulfurés des terres rares. Ces synthèses sont toujours réalisées dans des conditions difficiles de vide et de haute température car en effet, les sesquisulfures mis en réaction ont généralement été préparés à haute température, par action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde (cf. IV-1) et sont, de ce fait, très cristallins et peu réactifs. Il faut, pour les faire réagir totalement, prolonger des traitements thermiques à température élevée, pendant des temps très longs, ce qui conduit nécessairement à des produits qui sont eux-mêmes très cristallisés et qui ne pourront être que difficilement utilisés à leur tour comme produit de départ pour d'autres réactions. Toute la suite des composés ainsi préparés est en quelque sorte entachée de ce " défaut originel " dû à l'oxyde initial.

C'est pourquoi nous pensons que la filière que nous proposons peut ouvrir des voies nouvelles, car elle supprime ce défaut et cette exigence des hautes températures avec toutes ses conséquences.

Les oxycarbonates simples des terres rares, amorphes aux rayons X, réagissent vite à basse température avec l'hydrogène sulfuré et donnent ainsi naissance à des sulfures peu cristallisés. D'autre part la possibilité très vaste de mixité conduit, de la même manière, à des solutions solides de ces sulfures contenant en toutes proportions deux ou plusieurs terres rares.

Nous décrirons quelques exemples d'application de ce principe.

Tout d'abord, la préparation directe des polysulfures des lanthanides légers mettra en évidence la différence de comportement de l'oxycarbonate et de l'oxyde vis à vis de l'hydrogène sulfuré.

Nous envisagerons ensuite la préparation des sesquisulfures en ayant le souci d'en faire un produit intermédiaire de synthèse vers d'autres réactions et en montrant qu'on peut obtenir aussi les composés connus dans de plus avantageuses conditions. Nous décrirons enfin brièvement le cas particulier de l'euporium.

IV-2 - ETUDE DES POLYSULFURES DES TERRES RARES LEGERES

IV-2-1 - Aperçu bibliographique

Le polysulfure de cérium a été signalé dès 1911 par BILTZ (78) qui l'avait préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate correspondant. Une étude totale de cette série de composés a été réalisée par FLAHAUT et ses collaborateurs. Les polysulfures des terres légères ont été étudiés par M. PATRIE (79), FLAHAUT et GUITTARD (80)(81) et PICON (82) tandis que ceux des terres lourdes l'ont été par DOMANGE, LORIERIS et les mêmes auteurs (83)(84)(85).

Plus récemment, RING et TECOTZKY (86) ont complété la liste en préparant les composés jusqu'alors inconnus de terbium, holmium et erbium. De nouvelles formes furent préparées en 1969 par A.W. WEBB et TRACY HALL (87) en effectuant des réactions sous pression. Ces derniers mis à part, tous les auteurs préparent ces polysulfures en soumettant les sesquisulfures correspondant à un excès de soufre, sous vide, pendant des durées de l'ordre de 5 jours. Les produits ainsi obtenus sont exactement stoechiométriques pour les terres légères (La $\longrightarrow$ Nd) tandis qu'ils deviennent non stoechiométriques par défaut de soufre, quand on progresse dans la famille vers les terres plus lourdes ; la formule brute de ces composés devenant $\text{Sm}_2\text{S}_{3,88}$ puis $\text{Ln}_2\text{S}_{3,80}$ pour les derniers termes.

Il faut signaler d'autre part que les mesures magnétiques de KLEMM, MEISEL et VOGEL (88) mettent en évidence la présence des ions trivalents des terres rares dans les polysulfures de cérium et de lanthane. Il est alors tout indiqué d'attribuer à ces polysulfures la formule Ln_2S_4 , ceci étant de plus en accord avec la réactivité chimique de ces composés qui montre qu'un atome de soufre sur 4 possède des propriétés analogues à celles qu'on observe dans les polysulfures alcalins et alcalino-terreux.

L'analyse radiocristallographique montre que les polysulfures stoechiométriques des premiers éléments sont exactement cubiques, tandis que les composés non stoechiométriques des lanthanides suivants sont légèrement quadratiques comme le montre la figure 24.

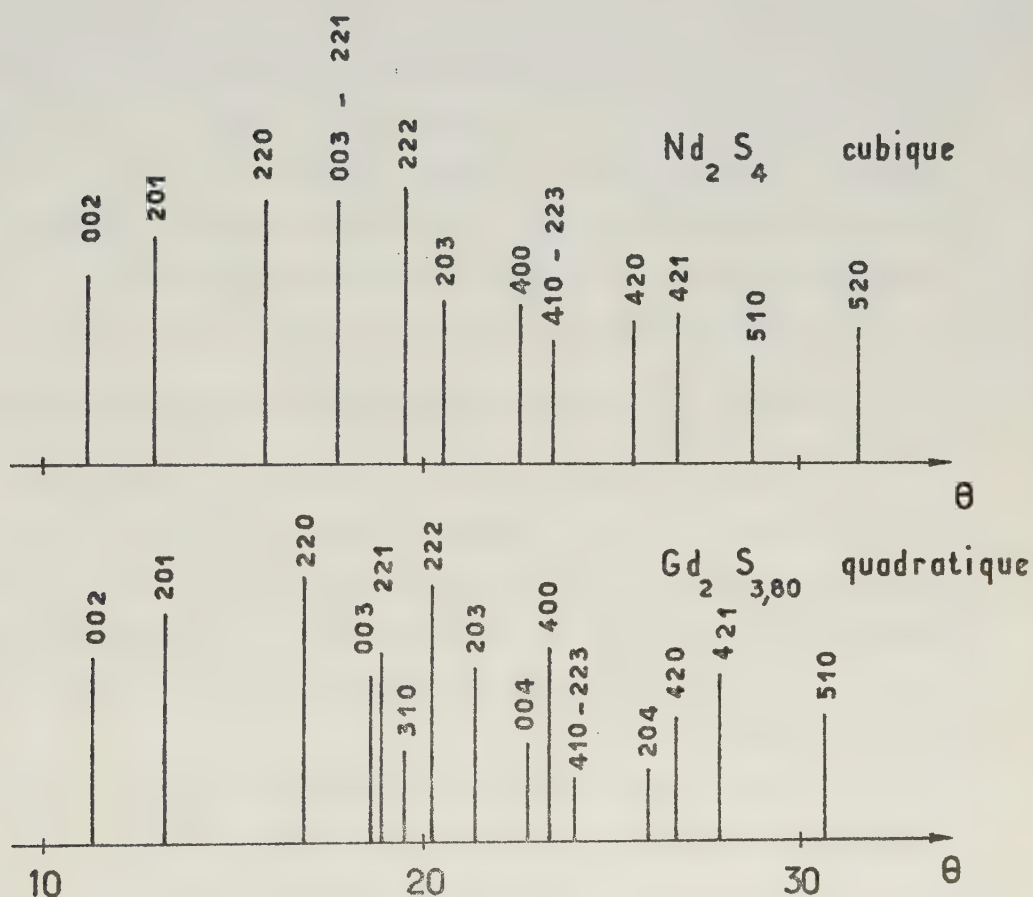


Fig. 24 - CLICHES DE POUDDRE
DES POLYSULFURES LANTHANIDIQUES

IV-2-2 - Préparation des polysulfures des lanthanides légers
selon notre méthode

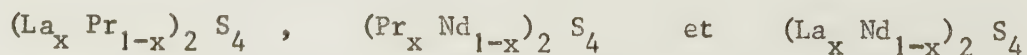
Nous avons préparé les polysulfures de lanthane, praséodyme et néodyme en soumettant les oxycarbonates simples correspondants, à l'action de l'hydrogène sulfuré pur à basse température. Les oxycarbonates amorphes ont été obtenus comme il a été indiqué au chapitre I, par décomposition à l'air des citrates simples, à la température minimale. Le composé obtenu, blanc pour le lanthane, vert clair pour le praséodyme et bleu clair pour le néodyme, est amorphe aux rayons X et contient encore environ 1,5% de carbone.

La sulfuration est effectuée à l'aide du dispositif décrit au paragraphe (II-3-2-1) avec un programme de montée en température de 300°C par heure jusqu'à 550°C pour le lanthane, 560°C pour le praséodyme et 650°C pour le néodyme. Une fois atteintes, ces températures sont maintenues pendant 2 heures environ et le tube est sorti du four en conservant l'atmosphère de sulfuration qui était constitué d'hydrogène sulfuré pur. Les résultats analytiques et cristallographiques, qui sont en bon accord avec ceux de la littérature, sont regroupés dans le tableau XXVII.

IV-3 - SOLUTIONS SOLIDES DES POLYSULFURES DES TERRES RARES LEGERES

Notre méthode permet de préparer des précurseurs citriques mixtes qui, par pyrolyse à l'air, donneront naissance aux oxycarbonates mixtes contenant les éléments métalliques dans le même rapport que dans le citrate initial. Par sulfuration de cet oxycarbonate, dans les mêmes conditions que pour obtenir les sulfures simples, on aboutit aux sulfures mixtes correspondants.

Nous avons testé notre méthode en synthétisant les trois types de solutions solides :



pour x variant de 0 à 1 par intervalle de 0,2. Nous avons pu constater ainsi qu'il y avait une parfaite continuité d'un composé à l'autre, comme le montrent le tableau XXVIII et la figure 25.

Tableau XXVII

Identification des polysulfures Ln_2S_4 des lanthanides légers

Ln		La	Pr	Nd	
Couleur		brun marron	brun	brun-bleuté	
Composition	Ln %	trouvé	68,50	68,80	69,35
		calculé	68,42	68,78	69,23
	S %	trouvé	31,20	31,15	30,50
		calculé	31,58	31,27	30,77
paramètre (Å)		8,20	8,08	8,04	

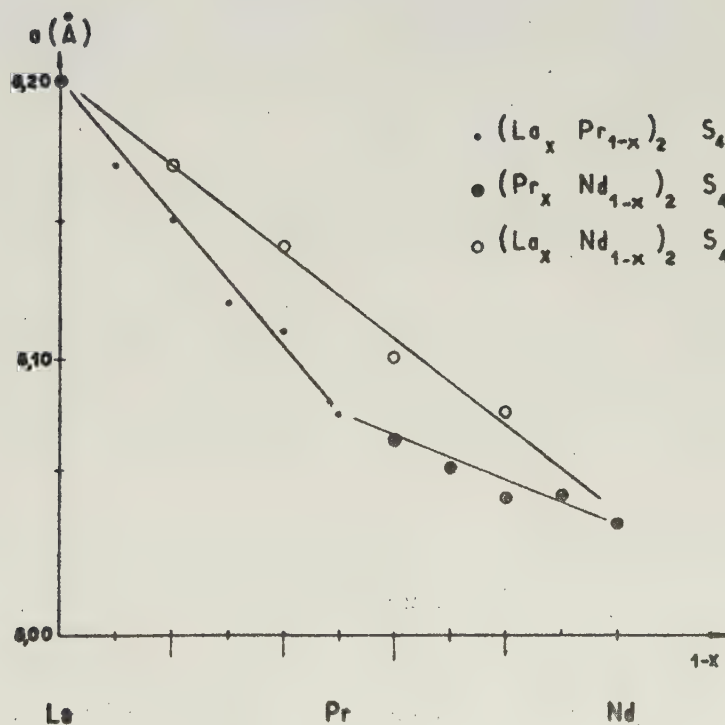
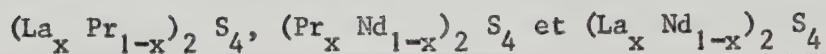


Fig.25 - VARIATION DES PARAMETRES
DES SOLUTIONS SOLIDES DE POLYSULFURES
CUBIQUES.

Tableau XXVIII

Paramètres cristallins des solutions solides cubiques



x	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
$(La_x Pr_{1-x})_2 S_4$	8,20 Å	8,17 Å	8,15 Å	8,12 Å	8,11 Å	8,08 Å
$(Pr_x Nd_{1-x})_2 S_4$	8,08 Å	8,07 Å	8,06 Å	8,05 Å	8,05 Å	8,04 Å
$(La_x Nd_{1-x})_2 S_4$	8,20 Å	8,17 Å	8,14 Å	8,10 Å	8,08 Å	8,04 Å

IV-4 - ETUDE DES SESQUISULFURES DES LANTHANIDES LEGERS (EUROPIUM EXCLU)

IV-4-1 - Aperçu bibliographique

Les sesquisulfures des terres rares ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. Ils ont été signalés dès 1899 par MUTHMANN et STUTZEL (89) puis en 1930 par KLEMM, MEISEL et VOGEL (88). PICON et COGNE (90) ont obtenu en 1932 les sulfures de lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium et yttrium rigoureusement exempts d'oxygène. Plus récemment, divers auteurs ont étudié les aspects cristallographiques des premiers termes de la série (91)(92)(93). Ces travaux sont complètement répertoriés et analysés dans les thèses de Mme PATRIE (94) et de Melle GUITTARD (95). Il ressort des études les plus récentes de FLAHAUT et de ses collaborateurs (96)(97), de W. SLEIGHT et PREWITT (98) et de TIEN VO VAN (99) que les sesquisulfures des terres rares peuvent présenter 5 types cristallins différents. Les formes stables dans le domaine des hautes températures sont les formes γ , δ et ϵ tandis qu'aux basses températures on trouve les formes α et θ .

La forme γ que SLEIGHT et PREWITT (98) préfèrent nommer C, appartient au type cristallin cubique du tétraphosphure de thorium Th_3P_4 , dont le groupe d'espace est $\bar{14}3d - T^6d$ et correspond donc à la structure cristallographique de Ln_3S_4 . Par lacunes de métal, le domaine d'homogénéité de

cette phase s'étend donc de Ln_2S_3 à Ln_3S_4 . Dans cette structure, qui ne peut être obtenue à la pression atmosphérique que pour les lanthanides légers, la coordinence du métal est 8.

La forme α , qui est aussi propre aux lanthanides légers, possède un réseau orthorhombique de groupe spatial P m m contenant 4 unités formulaires par maille (98).

La forme δ , est monoclinique et ne possède que 5 représentants qui sont les composés du dysprosium, de l'holmium, de l'erbium, du thulium et de l'yttrium. Elle a été étudiée en 1956 par FLAHAUT et GUITTARD (100) qui ont montré que la maille, très plate, contenait 6 molécules et qu'elle était comparable à celle des oxydes de la forme B. Dans cette structure exactement stoechiométrique, la coordinence de la terre rare est 6 ou 7.

La forme ϵ , n'existe qu'avec les 2 derniers termes de la série : lutécium et ytterbium. Elle est rhomboédrique du type corindon (101) et telle que les atomes de soufre forment un arrangement compact et légèrement distordu et que les atomes métalliques occupent des interstices à coordinence 6, de ce réseau.

La forme θ , est une forme de basse température des seuls composés du thulium et de l'ytterbium. Elle est cubique du type Tb_2O_3 analogue à la forme C des sesquioxydes des terres rares.

Le scandium, que l'on peut souvent comparer à la famille des terres rares, donne lieu à un système qui lui est particulier. Il s'agit d'une structure orthorhombique dite ζ , étudiée en 1964 par DISMUKES et WHITE (102).

Les composés, habituellement décrits sous le nom de variété β des sulfures des terres rares, sont en fait des oxysulfures de formule $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$. Cette variété β , décrite dès 1951 par Eastmann (104) avait été étudiée par BESANÇON (105) qui lui avait attribué une structure quadratique répondant à la formule Ln_5S_7 . L'étude cristallographique (103) a révélé la présence d'oxygène ce que confirment d'autres observations chimiques et électriques.

Il faut signaler enfin que la série des sesquisulfures γ du type Th_3P_4 , limitée selon les auteurs au gadolinium ou au dysprosium, a été étendue en 1969 jusqu'au lutécium par EATOUGH, WEBB et TRACY HALL (106). Ces nouveaux sesquisulfures ont été préparés en soumettant les formes connues de ces composés à 2000°C sous une pression de 77 kbar.

Nous avons résumé dans le tableau XXIX les domaines d'existence de ces diverses phases pour chaque terre rare.

IV-4-2 - Préparations habituelles

Les procédés habituellement décrits pour la préparation des sesquisulfures des éléments des terres rares peuvent être classés en 4 groupes essentiels.

IV-4-2-1 - Action directe du soufre sur le métal

Les quantités correspondantes de soufre et de terre rare sont introduites dans une ampoule de silice que l'on scelle après y avoir maintenu pendant quelques heures un vide de l'ordre de 10^{-3} torr. Il est prudent de chauffer lentement cette ampoule pour éviter une surpression susceptible de la briser. Pour obtenir une réaction totale, il est indispensable de prolonger les durées de chauffage jusqu'à 2 à 3 jours.

IV-4-2-2 - Dissociation thermique des sulfures supérieurs

Les polysulfures, Ln_2S_4 , se dissocient quand on les chauffe sous vide dès 600°C, en donnant les sesquisulfures correspondants et du soufre. C'est ainsi qu'ont opéré FLAHAUT et ses collaborateurs pour isoler les différentes variétés cristallines de ces composés. Pour obtenir ainsi la forme cubique type Th_3P_4 , il faut atteindre des températures de l'ordre de 1400°C pour le lanthane à 1200°C pour le samarium. Il faut noter que les polysulfures des lanthanides légers, préparés comme il a été dit au paragraphe IV-2-2, commencent à se dissocier dès 360°C.

IV-4-2-3 - Action de H_2S sur le métal

Le métal pulvérulent est transformé en sulfure par l'hydrogène sulfuré en quantité excessive. Les auteurs qui ont ainsi opéré (107) réalisaient cette attaque sur un métal provenant de la dissociation de son

hydrure. Il est là aussi, nécessaire de faire un recuit à haute température pour homogénéiser la masse réactionnelle.

IV-4-2-4 - Action de H_2S sur les oxydes

C'est le procédé le plus utilisé pour les raisons de commodité que nous avons exposées dès notre introduction et qui présente, rappelons-le, l'inconvénient majeur de nécessiter des hautes températures. Cette réaction, en effet, ne se fait totalement que vers 1200° à $1400^\circ C$. Les lanthanides légers sont aisément transformés tandis que les éléments lourds et l'yttrium conduisent généralement, même à température élevée, à un mélange de sulfure, d'oxysulfure et d'oxyde non transformé.

La brève description de ces procédés montre l'intérêt d'une méthode de basse température partant d'un composé initial peu cristallisé.

IV-4-3 - Résultats expérimentaux d'application de notre méthode

Nous avons utilisé les oxycarbonates simples amorphes comme produits de départ. Préparés comme il a été décrit dans le chapitre I, ils sont soumis à la sulfuration à l'aide du dispositif décrit au paragraphe II-2. Il est possible, en faisant varier la composition de l'atmosphère sulfurante et la température, d'obtenir les deux formes α et γ des sulfures de lanthanides légers.

IV-4-3-1 - Sesquisulfures α

En traitant les oxycarbonates amorphes par un mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène à volumes égaux, on obtient la forme α des sesquisulfures, en faisant monter la température de 150° par heure jusqu'à la valeur indiquée sur le tableau XXX, qui est maintenue pendant 2 heures.

Tableau XXX

Températures d'obtention des $Ln_2S_3 \alpha$

Ln	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
$\theta^\circ C$	600	600	600	700	750	750

Rapidement refroidi dans l'atmosphère sulfurante et lavé au sulfure de carbone, le produit obtenu a été soumis aux analyses chimique et radiocristallographique dont les résultats sont brièvement consignés au tableau XXXI.

Tableau XXXI

Caractéristiques des sesquisulfures Ln_2S_3 α

Ln		La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
S%	calc.	25,72	25,45	25,01	24,23	23,42	22,84
	obs.	25,40	25,40	25,10	24,10	23,10	22,65
Ln%	calc.	74,28	74,55	74,99	75,76	76,58	77,16
	obs.	74,02	74,60	75,20	75,40	76,25	76,90
couleur		Rougeâtre sombre					
a(Å)		7,58	7,47	7,43	7,37	7,34	7,28
b(Å)		15,86	15,61	15,52	15,38	15,28	15,14
c(Å)		4,15	4,05	4,02	3,97	3,93	3,88

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de SLEIGHT et PREWITT (98)(108) qui ont résolu cette structure en 1967 dans le cas du sulfure de gadolinium. Nous donnons à titre d'exemple, sur la figure 26 le cliché de poudre du sesquisulfure de néodyme.

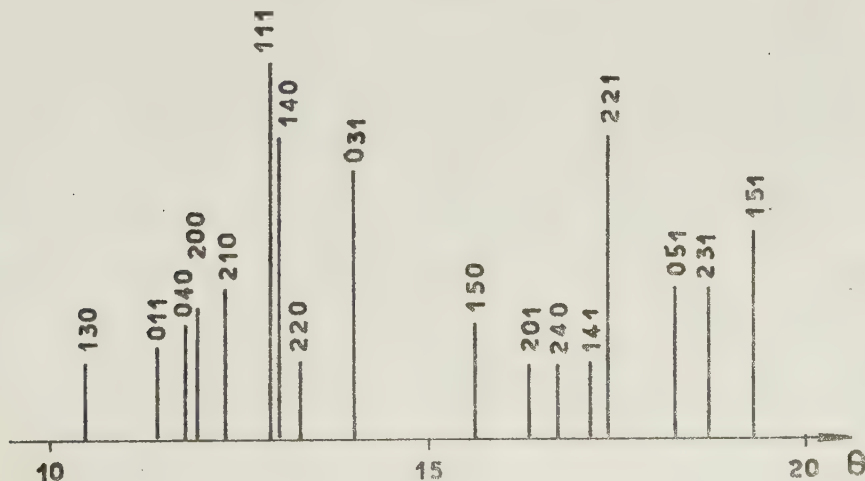


Fig. 26 - Nd_2S_3 - α

IV-4-3-2 - Solutions solides de sesquisulfures α

Il est possible, de la même manière que pour les polysulfures, de préparer les solutions solides des sesquisulfures α , en soumettant les oxycarbonates mixtes correspondants contenant déjà la stoechiométrie recherchée, à l'action du mélange $H_2S - H_2$ à volumes égaux, aux températures que l'on peut déduire du tableau XXX, selon les terres rares utilisées.

IV-4-3-3 - Sesquisulfures γ

Cette phase γ , obtenue habituellement par sulfuration de l'oxyde vers $1400^\circ C$, a été atteinte à l'état pur dès $950^\circ C$ par l'utilisation de notre méthode.

On prépare, conformément aux exemples précédents, les oxycarbonates amorphes que l'on soumet ensuite à la sulfuration par l'hydrogène sulfuré pur pendant 5 heures, à des températures comprises entre 940 et $960^\circ C$. Les composés obtenus ont été soumis aux analyses dont les résultats sont consignés dans le tableau XXXII.

Tableau XXXII

Caractéristiques des sesquisulfures $Ln_2S_3 \gamma$

Ln	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	
S%	calc.	25,72	25,45	25,01	24,23	23,42	22,84
	obs.	25,20	25,60	25,10	24,10	23,50	22,80
Ln%	calc.	74,28	74,55	74,99	75,76	76,58	77,16
	obs.	74,10	74,50	75,05	75,70	76,40	77,05
Couleur	marron clair	jaune orangé	jaune vert	marron	jaune marron	noir	
a (Å)	8,730	8,595	8,531	8,451	8,388	8,296	
θ obtention °C	940	940	950	960	960	960	

Nous indiquons à titre d'exemple, sur la figure 27, le cliché de poudre obtenu pour le sesquisulfure γ du néodyme.

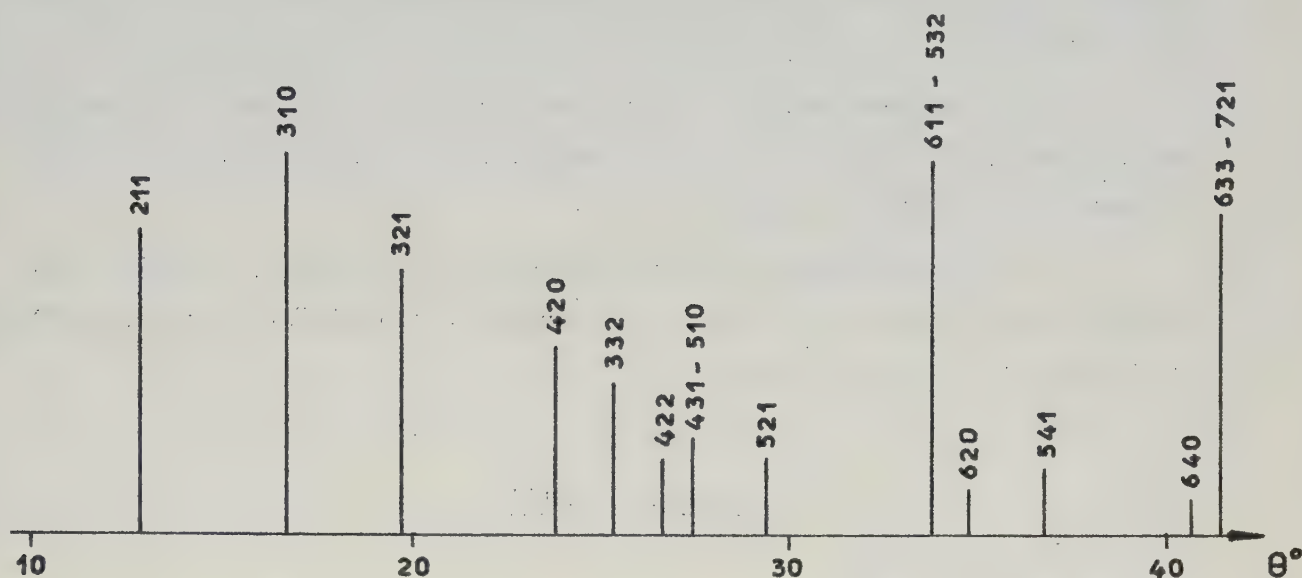


Fig.27 - $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \gamma$

Il faut noter enfin que nous n'avons pu obtenir cette phase γ au-delà du dysprosium, alors que EATOUGH, WEBB et TRACY HALL (106) y sont parvenus en utilisant les fortes pressions.

IV-4-3-4 - Cas de l'euporium

Toutes les tentatives pour préparer un sesquisulfure d'euporium ont été jusqu'à présent vouées à l'échec en raison probablement de la grande tendance de ce lanthanide à se réduire au degré d'oxydation + 2. Si notre méthode s'est également révélée inopérante pour l'obtention de cette phase, du moins nous a-t-elle permis de préparer à très basse température les composés Eu_3S_4 et Eu_2S_3 .

Les différents travaux consacrés aux sulfures d'euporium (109)(110) ont montré que la sulfuration directe du sesquioxyde ne pouvait conduire, quelles qu'en soient les conditions, qu'au sulfure Eu_2S_3 dans lequel l'euporium est à l'état divalent ainsi qu'il ressort des mesures de susceptibilité magnétique (110). Pour la synthèse des sulfures Eu_3S_4

et Eu_3S_4 , les auteurs ont traité ce sulfure Eu S , en ampoule scellée en présence de la quantité nécessaire de soufre, pendant des durées de l'ordre de 7 jours.

La sulfuration, par l'hydrogène sulfuré pur et sec, de l'oxycarbonate $(\text{EuO})_2 \text{CO}_3$, préparé dans les conditions du chapitre I, nous a permis d'obtenir les sulfures Eu_3S_4 puis Eu S .

Maintenu pendant 2 heures à 420°C , ce traitement conduit à une poudre rouge sombre dont l'analyse élémentaire, reproduite au tableau XXXIII correspond à la formule Eu_3S_4 .

Tableau XXXIII

Analyse élémentaire	S	Eu
% trouvé	21,50	78,37
% calculé	21,92	78,08

L'analyse radiocristallographique indique qu'il s'agit de la structure cubique type Th_3P_4 . Le paramètre de cette maille est $a = (8,539 \pm 0,005)\text{\AA}$.

Le même oxycarbonate amorphe $(\text{Eu O}) \text{CO}_3$, traité par H_2S pur et sec à température croissante jusqu'à 700°C conduit à un composé pulvérulent noir dont l'analyse, reproduite au tableau XXXIV, confirme la formule Eu S .

Tableau XXXIV

Analyse élémentaire	S	Eu
% trouvé	17,30	81,80
% calculé	17,42	82,58

Le spectre de rayons X correspond à la structure cubique type NaCl de paramètre de maille $a = (5,969 \pm 0,003)\text{\AA}$.

Les domaines de températures dans lesquels les 2 composés apparaissent sont schématisés sur la figure 28.

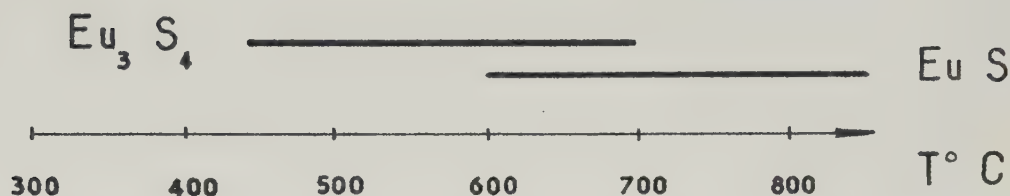


Fig. 28 - Domaines d'existence des sulfures d'euprasyum

Ce bref chapitre consacré à l'application de notre principe de synthèse à la préparation des sulfures simples des terres rares (III), a mis en évidence l'avantage qu'il y a à travailler à basse température, pour obtenir de façon simple et rapide des composés comme Eu_3S_4 , les phases α des sesquisulfures et les polysulfures. La possibilité très vaste de réaliser aisément des précurseurs mixtes contenant une stoechiométrie précise cherchée permet d'obtenir toutes les solutions solides de ces différents types de sulfures, à basse température et dans un état suffisamment mal organisé pour que ces composés puissent être utilisés comme point de départ d'autres synthèses.

CHAPITRE CINQUIEME

ETUDE DE QUELQUES SULFURES MIXTES A BASE DE LANTHANIDES

Les chapitres précédents ont mis en évidence l'efficacité maximale de notre méthode dans les domaines des oxydes mixtes, des sulfures simples et de leurs solutions solides. Il était naturel d'en tenter l'application à quelques représentants de l'éventail extrêmement vaste des sulfures mixtes.

Ce chapitre sera divisé en trois parties correspondant à trois séries d'exemples de cette application.

- La première série comprend les composés mixtes des éléments des terres rares avec les métaux trivalents tels que l'aluminium et le gallium par analogie avec l'étude faite au chapitre III, des oxydes correspondants. Nous avons pu synthétiser des phases connues, dans des conditions intéressantes et de plus, nous avons étendu cette famille à quelques composés nouveaux du vanadium et du manganèse.

- La deuxième série d'exemples est constituée par quelques représentants d'un vaste ensemble de composés possédant le type cristallographique du tétraphosphure de thorium. Nous avons, là aussi, pu aboutir de manière plus facile, aux phases déjà étudiées et nous avons pu aussi préparer quelques composés nouveaux.

- La troisième série est relative aux composés particuliers de l'euporium. Le monosulfure Eu S , d'euporium II, possède la structure du chlorure de sodium et peut donner naissance à de nombreuses solutions solides avec des métaux divalents dont les monosulfures existent aussi à l'état cubique.

V-1 - ETUDE DE QUELQUES SULFURES MIXTES DE FORMULE GENERALE $A_6B_2C_2S_{14}$

V-1-1 - Aperçu bibliographique

Les composés oxygénés mixtes des terres rares et des métaux tels que l'aluminium et le gallium ont été, nous l'avons vu au chapitre III, très étudiés mais ce n'est qu'en 1959 que DOMANGE, FLAHAUT et PATRIE (112)(113) préparèrent les composés homologues soufrés. Les auteurs russes EFENDIEV, KARAEV et NASIBOV ont publié des études sur les sulfures et les sélénures mixtes terre rare - gallium (114)(115)(116) du lanthane au samarium, tandis que ABDULLAEV et coll. préparaient en 1968 le sulfure mixte Yb - Ga (117) par réaction directe à 1200°C, sous une pression de 10^{-3} torr, des deux sulfures élémentaires Yb_2S_3 et Ga_2S_3 , en quantités stoechiométriques.

Pour préparer ces composés tous ces auteurs utilisaient ce dernier procédé ou celui qui consiste à chauffer le mélange du sulfure de terre rare avec de la poudre du métal, en nacelle de graphite, sous courant d'hydrogène sulfuré. Ce procédé n'est pas utilisable dans le cas du gallium dont le point de fusion se situe à 29°C.

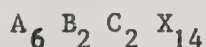
Il faut en outre proscrire les réfractaires susceptibles de conduire à la formation de sulfure de silicium car celui-ci peut se combiner aux sulfures de gallium et de terre rare en formant des solutions solides parasites (112).

L'étude cristallographique des composés ainsi obtenus révélait une structure du type hexagonal appartenant au groupe spatial $P 6_3$. L'analyse chimique permettait de conclure que le rapport initial Ln / M n'était pas modifié et de donner à ces composés la formule générale $Ln M S_3$.

En fait, cette phase hexagonale demeure toujours identique sur le cliché de rayons X, tandis qu'on fait varier le rapport Ln / M de 0,55 à 1,80. Dans ce champ de composition, il n'est possible de distinguer, sur le cliché, aucune trace d'un autre composé. C'est en 1968 que DANUTA de SAINT GINIEZ, LARUELLE et FLAHAUT (118) découvrirent que le sulfure mixte

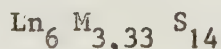
Ce - Al était en fait plus riche en cérium et que sa formation s'accompagnait de celle de verres de sulfure d'aluminium, amorphes aux rayons X.

Ces mêmes auteurs établirent la structure cristalline du sulfure mixte et lui attribuèrent ainsi la formule $Ce_6 Al_{3,33} S_{14}$. Lors de la synthèse de ce sulfure, on obtient, pour des compositions variant largement, des mélanges du composé cristallisé et de verres qui ne peuvent être détectés aux rayons X. Des études plus récentes (119)(120)(121) montrèrent que cette structure était valable pour un grand nombre de composés dont la formule cristallographique générale est :



Dans cette formule, A représente toujours un élément lanthanidique trivalent et X un chalcogène. Les sites C peuvent être occupés par des métaux tels que l'aluminium, le gallium, l'indium, le silicium ou le germanium. Quant aux sites B, ils peuvent être occupés par des atomes plus divers tels que le cuivre, l'argent, le silicium et enfin par les mêmes atomes que ceux occupant les sites C, mais de façon lacunaire.

C'est le cas des composés que nous avons étudiés où X est le soufre, B et C sont l'aluminium ou le gallium et A une terre rare légère. La formule générale de cette famille de composés est donc :



V-1-2 - Résultats expérimentaux

Nous avons appliqué notre procédé à la synthèse des composés de l'aluminium et du gallium puis du vanadium et du manganèse. Les citrates de ces métaux, décrits au chapitre premier, sont solubles avec les citrates lanthanidiques dans l'ammoniaque diluée. L'évaporation de la solution ainsi obtenue conduit à un solide d'apparence cristalline mais amorphe aux rayons X. Celui-ci, soumis à l'analyse thermogravimétrique en atmosphère d'air confiné, à une vitesse de chauffage de 150° par heure, montre l'existence d'un " oxycarbonate " relativement stable vers 500°C.

Ce composé intermédiaire est, dans le cas du gallium, celui-là même utilisé pour la synthèse des gallates décrits au chapitre III.

Les oxycarbonates ainsi obtenus, contenant les terres rares et le métal associé dans le rapport 1 : 1, sont soumis à la sulfuration par l'hydrogène sulfuré pur, pendant 4 heures, à une température de 700°C environ.

V-1-2-1 - Cas de l'aluminium

Les composés de l'aluminium étaient déjà connus et nous avons retrouvé les résultats de PATRIE et GUITTARD (119) les concernant. La phase hexagonale du type $Ce_6 Al_{10/3} S_{14}$ peut être observée pour un rapport M / Al très variable et nous avons donc tenté d'obtenir le composé cristallisé pur, non souillé des verres de sulfure d'aluminium.

Il fallait, pour cela, préparer un citrate mixte initial contenant les terres rares et l'aluminium dans un rapport exactement égal à 6 / 3,33. Comme il a été indiqué au paragraphe I-4-1, il est nécessaire, lorsque le rapport $\frac{Ln}{M}$ est supérieur à 1, d'opérer la dissolution des citrates individuels en présence d'un excès d'ion citrate tel que le rapport $\frac{Ln + M}{Cit}$ soit égal à 2. Dans cette synthèse, cet excès a été apporté sous forme de citrate biammonique. Le comportement de ce précurseur face à l'analyse thermogravimétrique est en tous points identique à celui contenant le lanthanide et l'aluminium en égales proportions. Il présente, en particulier, un palier d'oxycarbonate dans la même zone de température.

Soumis à la sulfuration, celui-ci conduit à un composé également identique au précédent, tant par son aspect que par son cliché de rayons X. Le dosage chimique indique la conservation du rapport initial des métaux, la réaction ayant été faite à température relativement basse.

Nous avons effectué des recuits du composé obtenu dans le but de faire cristalliser d'éventuelles phases parasites. A l'issue de ces traitements, de 12 heures à 1000°C et à 1250°C, nous avons toujours constaté que le cliché de rayons X demeurait inchangé.

Il est donc probable que nous sommes en présence d'une seule phase mixte cristallisée car, dans le cas contraire, le sulfure de lanthanide, qui ne peut exister sous forme de verre amorphe, devrait apparaître sur le cliché de rayons X.

Le tableau XXXV regroupe les paramètres des composés que nous avons ainsi obtenus, comparés aux résultats de PATRIE et GUITTARD (119).

Tableau XXXV

Paramètres des composés $\text{Ln}_6 \text{Al}_{3,33} \text{S}_{14}$

Ln	$(a \pm 0,04) \text{Å}$		$(c \pm 0,02) \text{Å}$		$\frac{c}{a}$	
	ce travail	PATRIE (119)	ce travail	PATRIE (119)	ce travail	PATRIE (119)
La	10,17	10,12	6,08	6,07	0,598	0,600
Pr	9,95	9,94	6,07	6,07	0,610	0,611
Na	9,89	9,89	6,07	6,07	0,614	0,614
Sm	9,80	9,79	6,07	6,07	0,619	0,620
Gd	9,73	9,72	6,06	6,07	0,623	0,624
Dy	9,66	9,65	6,06	6,07	0,627	0,629

V-1-2-2 - Cas du gallium

Nous avons opéré de manière identique dans le cas du gallium ; le composé de départ était constitué par le citrate mixte Ln - Ga, dans le rapport Ln / Ga = 6 / 3,33.

La décomposition de tels citrates, comme le montre la figure 29, met en évidence l'étape intermédiaire de l'oxycarbonate, produit que nous soumettons ensuite à la sulfuration par l'hydrogène sulfuré, à une température voisine de 750°C, pendant 4 heures environ.

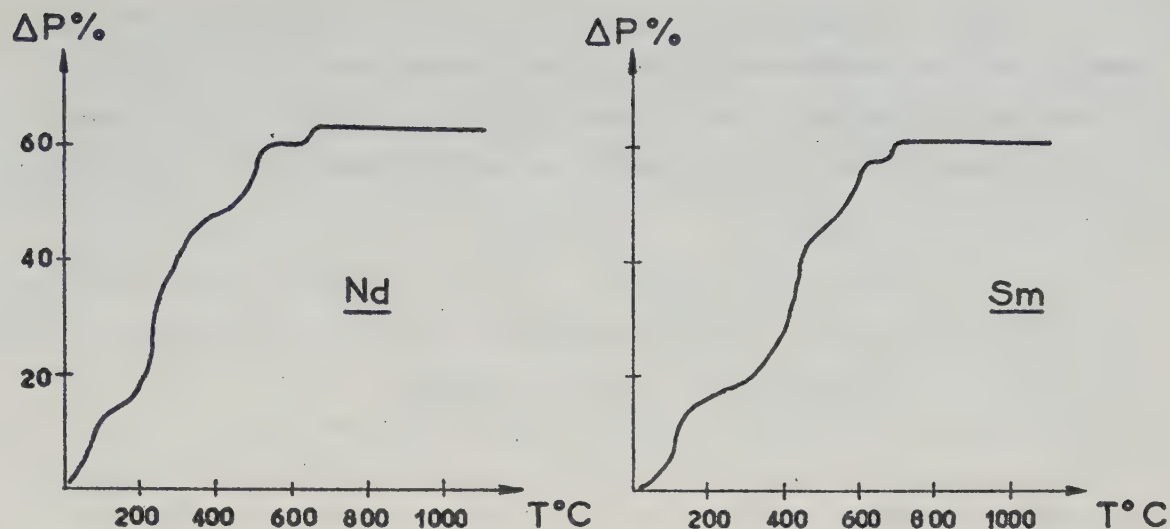


Fig. 29 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE
DES CITRATES MIXTES $\text{Ln} - \text{Ga}$
DANS LE RAPPORT 6/3,33

Les composés obtenus présentent une structure identique à celle des thioaluminates précédemment décrits et nous donnons, dans le tableau XXXVI les paramètres de ces composés parmi lesquels il faut noter celui du dysprosium, non encore signalé.

Tableau XXXVI

Paramètres des composés $\text{Ln}_6 \text{Ga}_{3,33} \text{S}_{14}$

Ln	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
$(a \pm 0,04) \text{Å}$	10,16	9,95	9,91	9,79	9,72	9,68
$(c \pm 0,02) \text{Å}$	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08	6,08
c/a	0,598	0,611	0,613	0,621	0,625	0,628

V-1-2-3 - Cas du vanadium et du manganèse

Nous avons recherché les homologues des composés de l'aluminium et du gallium avec ces deux métaux et nous avons obtenu quatre composés nouveaux, isotypes de $\text{C}_6 \text{Al}_{10/3} \text{S}_{14}$.

- Avec le manganèse, le précurseur est un citrate mixte Mn - Ln dans le rapport stoechiométrique, qui est obtenu par dissolution dans l'ammoniaque dilué, des deux citrates initiaux. L'évaporation de cette solution ammoniacale fait apparaître un solide rouge sombre qui indique la présence de l'ion Mn^{3+} .

Ce citrate est décomposé à l'air et l'oxycarbonate obtenu est sulfuré par l'hydrogène sulfuré dilué par l'argon à volumes égaux. Avec les premiers éléments de la série des terres rares (La, Pr, Nd), on obtient ainsi des composés qui possèdent la même structure hexagonale tandis que, pour les termes suivants, on observe un mélange complexe de nombreuses phases.

- Dans le cas du vanadium, seul le lanthane réagit pour donner un composé possédant ce type structural dont le cliché de poudre est reproduit sur la figure 30. Dès le praséodyme, on obtient, à toutes températures et pour diverses compositions gazeuses, un mélange de phases inconnues et du sesquisulfure de lanthanide α ou γ .

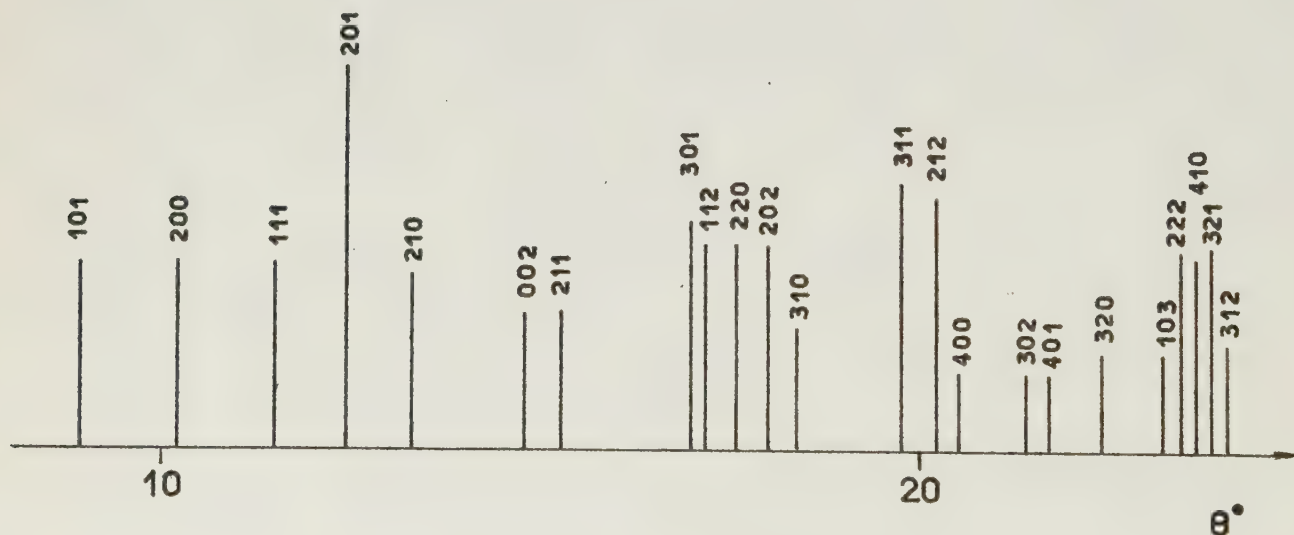
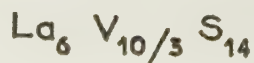


Fig. 30

CLICHE DE POUDRE DE



Les résultats cristallographiques concernant ces quatre composés nouveaux sont groupés dans le tableau XXXVIII, tandis qu'à titre d'exemple, nous donnons dans le tableau XXXVII, les diagrammes de poudre de $\text{La}_6\text{Mn}_{10/3}\text{S}_{14}$ et de $\text{La}_6\text{V}_{10/3}\text{S}_{14}$.

Tableau XXXVII

Diagramme de poudre des composés

$\text{La}_6\text{Mn}_{10/3}\text{S}_{14}$ et $\text{La}_6\text{V}_{10/3}\text{S}_{14}$; Cu K_α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$

i	h k l	La - V d(Å)	La - Mn d(Å)
m	1 0 1	4,951	5,001
m	2 0 0	4,402	4,436
m	1 1 1	3,875	3,914
F	2 0 1	3,554	3,584
m	2 1 0	3,332	3,358
m	0 0 2	3,005	3,025
m	2 1 1	2,914	2,933
m	3 0 1	2,638	2,657
mF	1 1 2	2,603	2,597
m	2 2 0	2,547	2,561
mf	2 0 2	2,484	2,496
mf	3 1 0	2,443	2,459
m	3 1 1	2,266	2,278
m	2 1 2	2,233	2,187
f	4 0 0	2,206	2,219
f	3 0 2	2,103	2,114
f	4 0 1	2,072	2,082
f	3 2 0	2,024	2,034
f	1 0 3	1,955	1,963
m	2 2 2	1,944	1,952
m	4 1 0	1,926	1,935
m	3 2 1	1,919	1,928
m	3 1 2	1,898	1,907

Tableau XXXVIII

Paramètres des composés $\text{Ln}_6 \text{M}_{10/3} \text{S}_{14}$

Ln	Mn			V		
	$(a \pm 0,04) \text{Å}$	$(c \pm 0,02) \text{Å}$	$\frac{c}{a}$	$(a \pm 0,04) \text{Å}$	$(c \pm 0,02) \text{Å}$	$\frac{c}{a}$
La	10,24	6,05	0,591	10,19	6,02	5,908
Pr	10,00	6,04	0,604	-	-	-
Nd	9,91	6,04	0,609	-	-	-

Nous avons regroupé sur la figure 31 quelques uns de ces résultats sous forme de la variation des paramètres cristallins en fonction du rayon ionique de la terre rare (cf. annexe).

En comparant les tableaux XXXV, XXXVI et XXXVIII, on remarque que pour une même terre rare, les paramètres a et c varient peu quand on passe de l'aluminium au gallium puis au manganèse et au vanadium, malgré la variation des rayons ioniques de ces éléments ; tandis que pour un même métal, c reste presque inchangé et a décroît en même temps que le rayon du lanthanide diminue, en accord avec la contraction lanthanidique.

Il est vraisemblable que ce type cristallographique est très répandu et que le procédé de préparation que nous préconisons peut faciliter cette exploration.

V-2 - ETUDE DES SULFURES MIXTES POSSEDANT LA STRUCTURE DU TETRAPHOSPHURE DE THORIUM

V-2-1 - La structure Th_3P_4

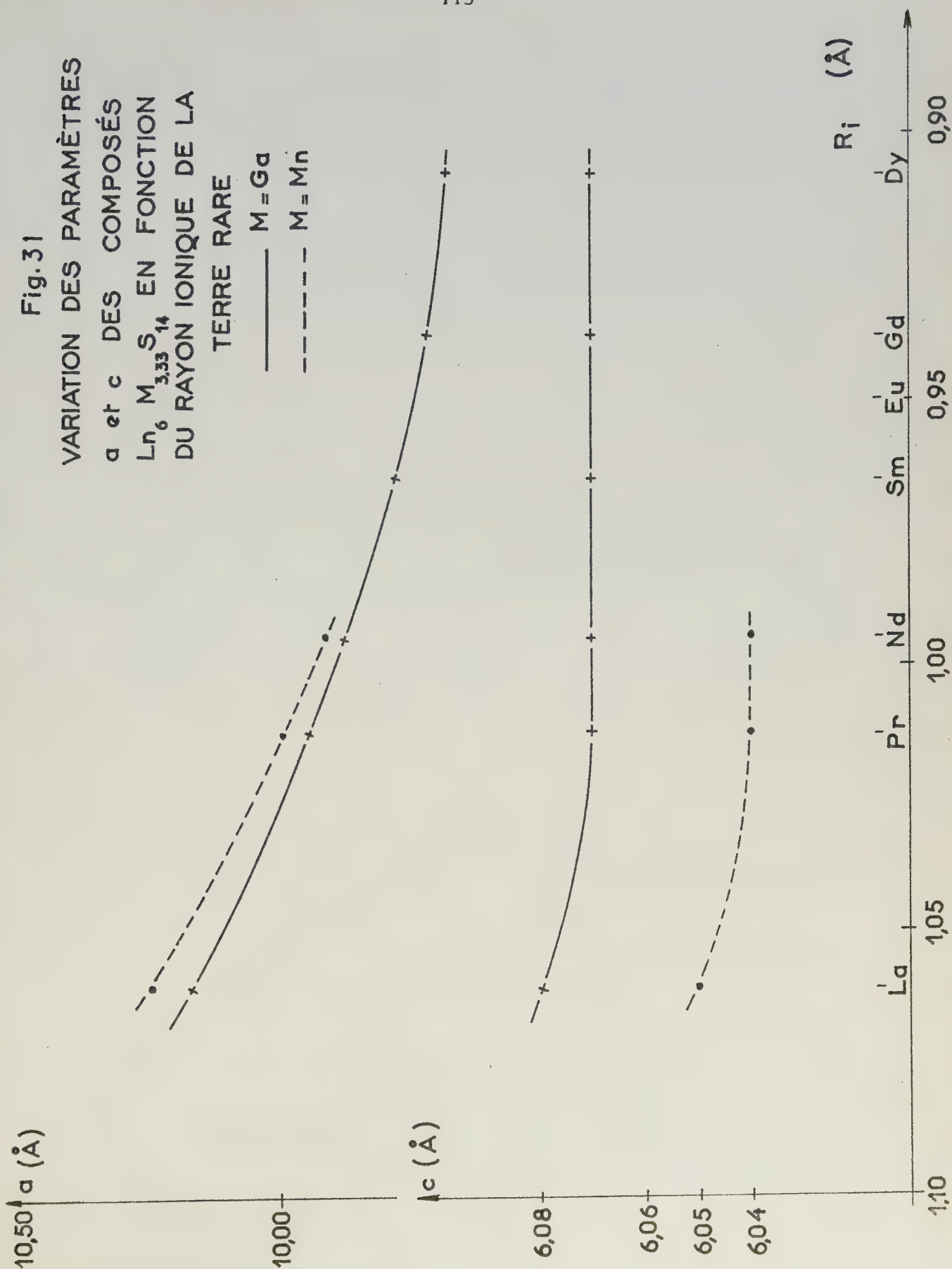
Ce type structural appartenant au groupe spatial Td^6 , $\text{I } \bar{4} 3 \text{d}$, a déjà été signalé dans le chapitre précédent au sujet des sulfures simples de formule Ln_2S_3 . Il a été identifié pour la première fois en 1948 par ZACHARIASEN (92) et EASTMAN (91) et existe pour de nombreux composés parmi les sulfures, sélénures et tellures des terres rares légères.

Fig. 31

VARIATION DES PARAMÈTRES

a et c DES COMPOSÉS
 $\text{Ln}_6 \text{M}_{3,33} \text{S}_{14}$ EN FONCTION
 DU RAYON IONIQUE DE LA
 TERRE RARE

— M = Gd
 --- M = Mn



En effet cette structure n'est facilement accessible qu'aux terres rares légères. Les seuls exemples de composés des lanthanides lourds possédant cette structure sont les sesquisulfures préparés sous forte pression, par EATOUGH et WEBB (106).

Dans le cas des sulfures, les domaines d'homogénéité de cette structure s'étendent de la composition Ln_2S_3 , dans laquelle le réseau métallique est lacunaire, à la composition Ln_3S_4 . La maille cubique à faces centrées contient 16 atomes de soufre et $\frac{16}{3}$ de molécules Ln_2S_3 . Les " lacunes métalliques " peuvent être comblées par des atomes de terre rare jusqu'à atteindre Ln_3S_4 , ou par d'autres métaux du groupe II_a de la classification périodique ainsi que par le plomb, c'est à dire des métaux divalents facilement ionisables.

On peut ainsi définir pour une terre rare donnée un triangle d'homogénéité (124) entre les trois composés Ln_2S_3 , Ln_3S_4 et $\text{M Ln}_2\text{S}_4$, comme le montre la figure 32.

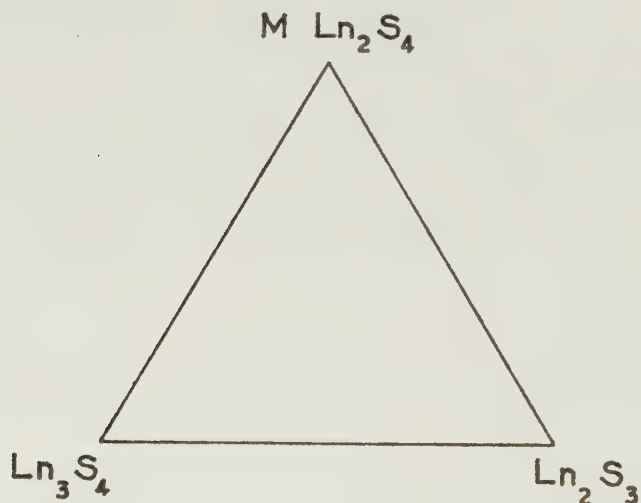


Fig.32 TRIANGLE D'HOMOGENEITE
DE LA PHASE Th_3P_4

Sur la droite $\text{Ln}_3\text{S}_4 - \text{M Ln}_2\text{S}_4$ figurent les seuls composés non lacunaires, tandis qu'à l'opposé le sommet Ln_2S_3 est le point le plus lacunaire. L'absence de raies de surstructure sur les diagrammes de Debye et Scherrer a permis à FLAHAUT et coll. (122) d'affirmer qu'il n'existe qu'une seule série de sites métalliques dans lesquels la terre rare et le métal allié sont distribués au hasard. Cet unique réseau de cations à occupation désordonnée permet d'introduire la notion de rayon ionique moyen pour les composés $\text{M Ln}_2\text{S}_4$:

$$R_c = \frac{r_M + 2 r_{\text{Ln}}}{3}$$

qui permet de suivre la variation des paramètres de ces composés bien que, par ailleurs, les travaux de CARTER (123) sur l'énergie électrostatique dans cette structure aient montré que les liaisons étaient fortement covalentes.

Les atomes de métal sont entourés par 8 atomes de soufre situés aux sommets d'un polyèdre irrégulier alors que les atomes de soufre sont situés au centre d'un prisme dont les bases triangulaires sont orientées à 180° l'une par rapport à l'autre. Ces configurations sont reproduites sur la figure 33 empruntée à FLAHAUT (124).

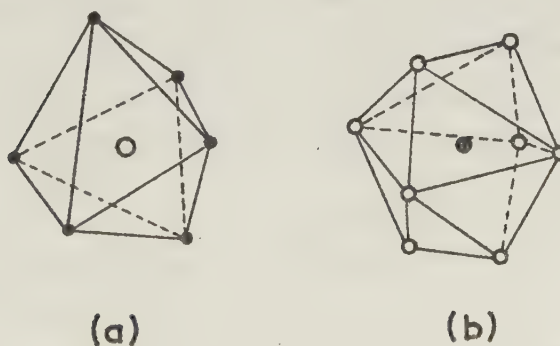


Fig. 33 POLYEDRES DE COORDINATION
DES CATIONS (a) ET DES
ANIONS (b) DANS LA STRUCTURE

Les différents auteurs ayant travaillé sur ces composés ne les ont jamais préparés que par réaction directe des sulfures individuels, en quantités correspondant à la stoechiométrie recherchée. Les transformations sont extrêmement lentes, ce qui exclut l'utilisation de l'analyse thermique différentielle pour l'observation des changements de phase et qui impose de rudes conditions pour les **synthèses**.

Il est toujours nécessaire de pastiller sous pression les mélanges des poudres et de les maintenir sous vide, pendant des durées de l'ordre de plusieurs semaines, à 800°C ou de 24 h à 48 h à 1400°C. Il ne manque pas d'exemples où cette lenteur est telle qu'il ne fût jamais possible d'obtenir, par de tels procédés, un composé parfaitement pur.

La méthode utilisée dans ce travail et qui met en oeuvre, avant la sulfuration, un composé intermédiaire mixte contenant déjà la stoechiométrie recherchée, permet d'obtenir facilement de nombreux représentants de cette vaste famille de composés isostructuraux.

V-2-2 - Composés des métaux alcalino-terreux avec les lanthanides légers (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy).

La similitude de comportement des trois éléments alcalino-terreux est telle qu'ils peuvent être traités simultanément. Ils donnent, tous les trois, des composés de formule $M Ln_2S_4$ pour les terres rares légères du lanthane au dysprosium inclus, à l'exception de l'euporium dont le cas particulier sera étudié au paragraphe V-3-3.

V-2-2-1 - Préparation

L'application de notre procédé nous a conduit à préparer un précurseur citrique mixte contenant deux atomes de terre rare pour un atome de métal alcalino-terreux. La dissolution, en solution ammoniacale, des citrates individuels est plus lente et plus difficile que dans les cas des métaux précédemment examinés. Il faut opérer à chaud, à 60°C environ et ne pas dépasser la concentration de 50 g de citrate par litre de solution ammoniacale.

Il est en outre nécessaire d'ajouter des ions citrate, sous forme d'acide ou du sel acide d'ammonium, en quantité telle que le rapport

$$\frac{\text{Ln} + \text{M}}{\text{Cit}} \text{ soit égal à } 1$$

La dissolution est ainsi obtenue et prouve la réalité d'une réaction aboutissant à un composé mixte car le citrate alcalino-terreux est, hors la présence du citrate lanthanidique et toutes choses égales d'ailleurs, parfaitement insoluble.

L'évaporation lente de la solution permet de recueillir une poudre blanche, d'aspect cristallin et cependant amorphe aux rayons X. L'analyse thermogravimétrique, pratiquée comme il a été décrit au chapitre II, indique une inflexion suivie d'un court palier peu avant celui définitif correspondant au mélange des 2 oxydes.

Par l'isolement du composé correspondant à cette étape de la décomposition et par son analyse, nous avons constaté qu'il contenait environ 2% de carbone lié et nous l'avons ainsi classé dans la série des " oxycarbonates ", sans toutefois en connaître la nature et la constitution véritables.

Soumis à la sulfuration par l'hydrogène sulfuré pur, ces composés sont transformés dès 800°C en sulfures correspondants, de structure cubique, type Th_3P_4 . Un maintien de 5 heures à cette température suffit pour obtenir un état de cristallisation permettant l'indexation correcte du cliché de rayons X.

V-2-2-2 - Résultats expérimentaux

Nous avons ainsi obtenu les composés déjà connus, dans des conditions particulièrement intéressantes et nous avons, en outre, élargi cette famille à deux nouveaux représentants qui sont : $\text{Sr Dy}_2\text{S}_4$ et $\text{Ba Sm}_2\text{S}_4$.

Sur le tableau XXXIX, sont réunis les résultats cristallographiques de cette étude.

Tableau XXXIX
^o
Paramètres a (en Å) de la maille
cubique type Th_3P_4 , des composés
 $\text{M Ln}_2 \text{S}_4$ (M = Ba, Sr, Ca)

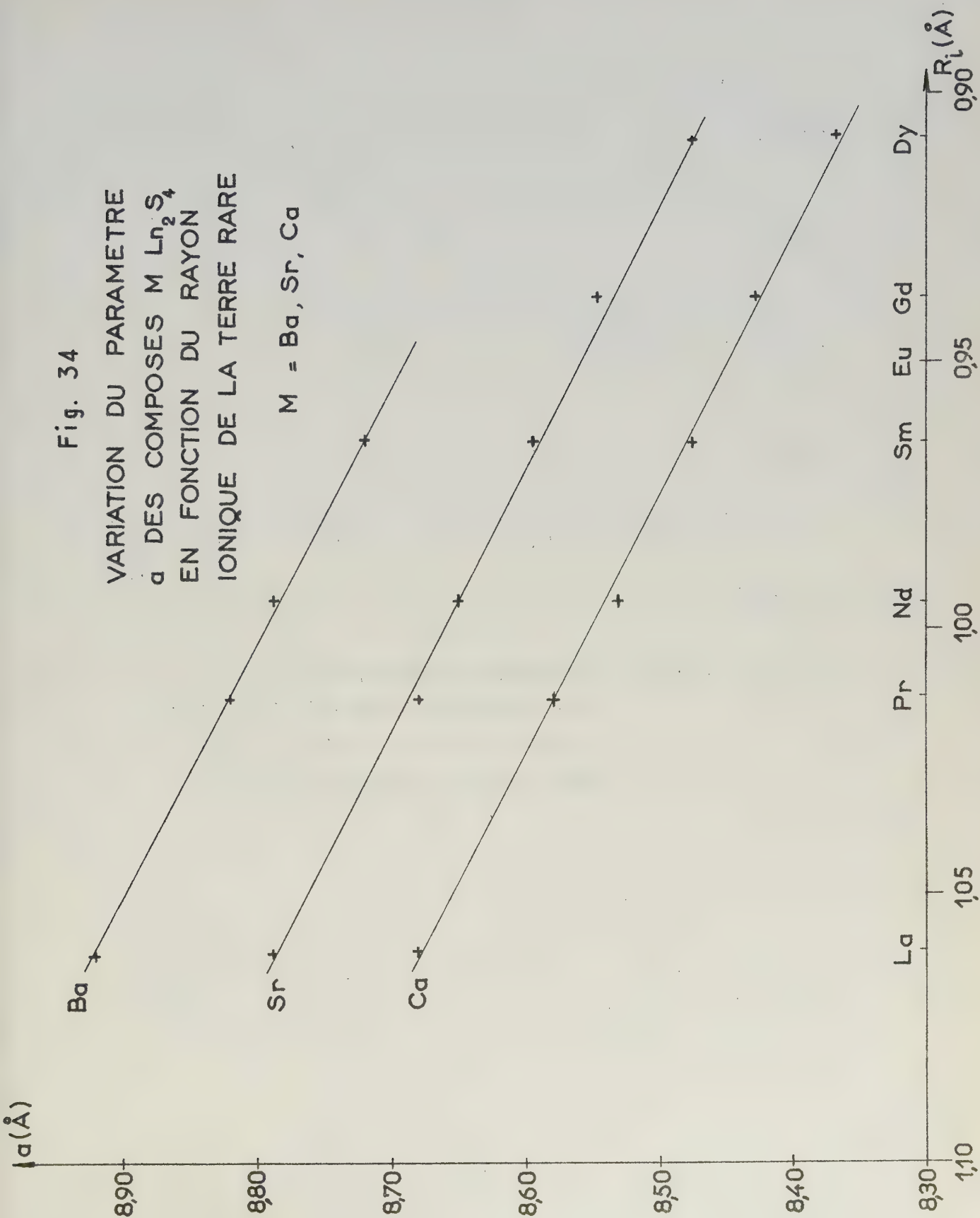
Ln	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
Ca	8,685	8,580	8,530	8,475	8,425	8,370
Sr	8,790	8,680	8,650	8,595	8,550	8,495
Ba	8,970	8,820	8,790	8,720	-	-

La figure 34 indique la variation des paramètres de ces composés en fonction du rayon ionique de la terre rare et met en évidence le parallélisme des trois graphes ainsi obtenus.

Il faut noter enfin la continuité qui existe entre le composé Ln_2S_3 et le composé $\text{M Ln}_2\text{S}_4$. Dans ce domaine, l'homogénéité est totale comme l'ont montré PATRIE, FLAHAUT et coll. (122)(125). Le remplissage progressif des sites métalliques vides par les atomes alcalino-terreux permet de passer du sulfure simple au sulfure mixte saturé, en conservant la structure du type Th_3P_4 .

Notre procédé rend plus aisée une telle exploration car il suffit de préparer le précurseur contenant le rapport cherché entre la terre rare et le métal alcalino-terreux. Nous avons, à titre d'exemple, reproduit sur la figure 35 la variation du paramètre a en fonction de l'occupation des lacunes métalliques par le baryum, dans le cas du composé nouveau $\text{Ba Sm}_2 \text{S}_4$.

Fig. 34
VARIATION DU PARAMETRE
 a DES COMPOSES $M Ln_2S_4$
EN FONCTION DU RAYON
IONIQUE DE LA TERRE RARE
 $M = Ba, Sr, Ca$



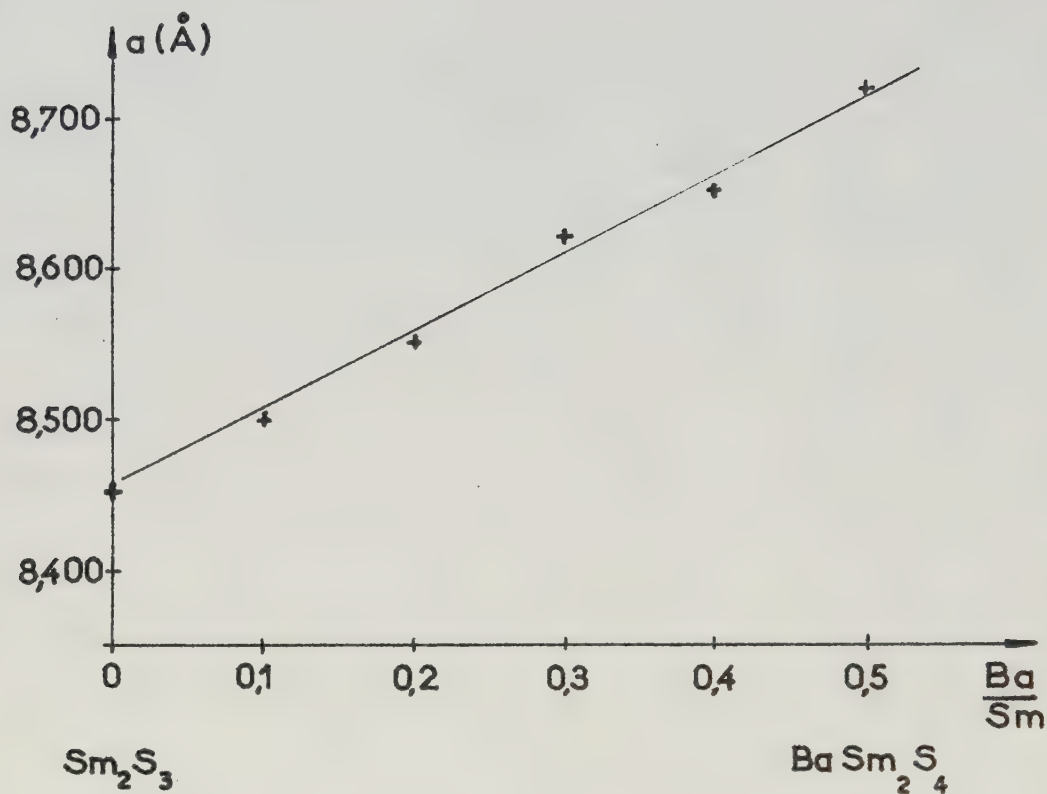
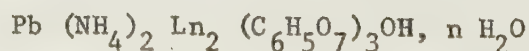


Fig. 35 VARIATION DU PARAMETRE a
EN FONCTION DU REMPLISSAGE
DES LACUNES METALLIQUES
DE Sm_2S_3 PAR LE BARYUM

V-2-3 - Composés du plomb

Le citrate de plomb $\text{Pb}_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2, 5 \text{H}_2\text{O}$ préparé comme il a été indiqué au chapitre premier, permet d'obtenir par un mélange, en solution ammoniacale avec un citrate lanthanidique et un excès de citrate biammonique en proportions convenables, le citrate mixte que l'on peut globalement écrire



Par pyrolyse à l'air dans les conditions habituelles, celui-ci conduit à un " oxycarbonate " mixte dont l'analyse révèle la conservation du rapport initial des métaux et la présence de 1,5% de carbone. Sulfuré

par l'hydrogène sulfuré pur et sec, pendant 8 heures à 700°C, celui-ci conduit au sulfure mixte $\text{Pb Ln}_2 \text{S}_4$ cubique, pour $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ et Dy , dont les paramètres a sont réunis au tableau XL.

Tableau XL
°
Paramètres a (en Å) de la maille cubique
type Th_3P_4 , des sulfures $\text{Pb Ln}_2 \text{S}_4$

Ln	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
a	8,178	8,615	8,600	8,520	8,485	8,440

Il faut noter pour cette série, que les études récentes (126) ne signalaient pas les composés $\text{Pb Nd}_2 \text{S}_4$, $\text{Pb Sm}_2 \text{S}_4$ et $\text{Pb Gd}_2 \text{S}_4$ et qu'il y a, là aussi, une continuité totale de structure du sesquisulfure simple au composé mixte saturé $\text{Pb Ln}_2 \text{S}_4$.

V-2-4 - Composés du magnésium et du manganèse

Ces deux systèmes, de comportements très voisins, ont été complètement étudiés par PATRIE, FLAHAUT, DOMANGE (127)(128) et par ADOLPHE (129). Les solutions solides cubiques du type Th_3P_4 sont localisées au seul voisinage du sesquisulfure Ln_2S_3 et leur étendue est très réduite. Notre procédé n'a pas permis d'améliorer cette situation d'une manière déterminante. En effet les solutions solides ont pu être obtenues à basse température mais le composé défini $\text{M Ln}_2 \text{S}_4$ n'a pu être atteint.

V-2-5 - Interprétation

Cette famille de composés de structure cubique type Th_3P_4 est extrêmement vaste et on dénombre plus de 120 produits la possédant. FLAHAUT (122) a donné une interprétation théorique des observations de ces systèmes et quelques règles permettant de prévoir l'existence ou non, de

cette phase dans les composés sulfurés des terres rares.

Le premier facteur permettant cette prévision, est la coordination des métaux qui se substituent l'un à l'autre, en formant des liaisons de même type. Ces métaux doivent, pour ce faire, avoir la possibilité d'accepter la même coordination. Or on constate que les lanthanides légers ont toujours la coordination 8 tandis que les lourds peuvent fréquemment avoir les coordinences 7 ou 6. D'autre part, les métaux divalents (Ba, Sr, Ca, Pb) présentent facilement la coordination 8 et pourront former des solutions solides du type Th_3P_4 , ce qui ne sera pas possible avec les métaux tels que le fer (II), le magnésium, le manganèse et le chrome II qui ne s'accommodent pas d'une telle coordination.

L'autre élément conditionnant l'existence de cette structure est la dimension des ions en présence. En effet, le fait qu'il y ait, dans ces composés, un seul site métallique implique que les rayons des ions M^{2+} et Ln^{3+} soient voisins pour réaliser une structure désordonnée. Lorsqu'ils sont très différents, les ions ne peuvent occuper les mêmes sites et on observe des structures ordonnées qui, dans les cas des sulfures, sont du type Na Fe O_2 ou $\text{Ca Fe}_2 \text{O}_4$.

Ces observations qualitatives qui rendent assez bien compte des faits, ont été précisées d'une manière quantitative dans une vaste étude réalisée par FLAHAUT et coll. (122) qui aboutit à l'établissement de deux conditions :

- La première concerne l'écart relatif $\frac{R_L - R_M}{R_L}$ des rayons des atomes qui se substituent. Ce rapport doit demeurer inférieur à 0,28.
- La seconde condition porte sur la valeur du rapport $\frac{R_S}{R_C}$ du rayon ionique de l'anion sulfure au rayon moyen R_C (cf V-2-1) des deux cations. Ce rapport doit être inférieur à 1,95.

Cette condition est fondée sur l'observation du fait que le type Th_3P_4 n'existe dans le cas des sesquisulfures simples, que pour les lanthanides légers, jusqu'au dysprosium inclus, dont le rayon ionique est de

0,93 Å. Or, nous avons déjà signalé la synthèse, sous pression élevée, des sesquisulfures des termes suivants, qui semble impliquer l'élargissement de cette règle. Toutefois, n'ayant pas utilisé ces procédés, nous appliquerons la règle telle qu'elle est ; toujours satisfaisante dans nos exemples, elle ne présente aucune ambiguïté.

Nous avons calculé les valeurs des rapports indiqués pour les composés nouveaux que nous avons préparés. Pour cela, nous avons utilisé les valeurs des rayons ioniques données par FLAHAUT (cf. annexe) pour demeurer en accord avec les conditions de cet auteur. Les résultats de ces calculs sont consignés dans le tableau XLI.

Tableau XLI

Conditions d'existence des composés $M Ln_2 S_4$

Composé	R_{Ln} ° (Å)	R_M ° (Å)	$100 \frac{R_{Ln} - R_M}{R_{Ln}}$	R_S ° (Å)	R_C ° (Å)	$\frac{R_S}{R_C}$
Pb Nd S_4	1,015	1,21		1,825	1,077	1,69
Pb $Sm_2 S_4$	0,985	1,21	21,93	1,825	1,057	1,72
Pb $Gd_2 S_4$	0,950	1,21	26,42	1,825	1,033	1,76
Sr $Dy_2 S_4$	0,915	1,13	22,51	1,825	0,983	1,85
Ba $Sm_2 S_4$	0,985	1,35	36,14	1,825	1,103	1,65

On peut observer sur ce tableau XLI, que les quatre premiers composés remplissent les deux conditions tandis que le composé Ba $Sm_2 S_4$ ne satisfait que la seconde. Pour les deux termes précédents de cette série, c'est à dire Ba $Nd_2 S_4$ et Ba $Pr_2 S_4$, qui sont connus, les écarts relatifs des rayons ioniques sont respectivement de 33 et 29,5 et font aussi exception à la règle. Il semble donc que dans ces cas, les valeurs des rayons utilisées ne tiennent pas compte d'une forte polarisation de la liaison.

Notre procédé, qui a permis d'alléger les conditions de synthèses des composés connus, rend aussi possible la fabrication des composés nouveaux.

Cette vaste famille de composés isotrostructuraux paraît donc susceptible d'être élargie, par l'utilisation de synthèses faisant appel à des précurseurs et à des conditions réactionnelles nouvelles.

V-3 - ETUDE DE QUELQUES SULFURES MIXTES A BASE D'EUROPIUM ET POSSEDANT LA STRUCTURE CUBIQUE, TYPE NaCl.

V-3-1 - Généralités

Nous avons déjà, insisté dans le chapitre précédent, sur la particularité de l'euporium de ne pas former de sesquisulfure Eu_2S_3 . D'autre part, la possibilité de préparer les sulfures Eu_3S_4 et Eu S , à basse température, a été mise en évidence au paragraphe (IV-4-3-4). Le monosulfure Eu S , ainsi qu'un grand nombre de monosulfures d'éléments bivalents, possèdent la structure cubique du type NaCl. Nous avons regroupé dans le tableau XLII les paramètres a de la maille cubique de ces composés (valeurs données par WYCKOFF (130)).

Tableau XLII

Paramètres des monosulfures M S

M	Ba	Sr	Ca	Pb	Cd	Eu
a (Å)	6,388	6,020	5,690	5,936	5,820	5,969

La possibilité de réaliser des composés mixtes ou plus exactement des solutions solides entre le sulfure d'euporium et ces monosulfures, est rendue très facile par l'utilisation de notre procédé.

V-3-2 - Préparation

Les préparations traditionnelles de ce type de composés sont de trois types :

- Chauffage, à 1300°C sous vide poussé et entretenu, du mélange des sulfures simples.
- Chauffage en ampoule scellée du mélange des sulfures simples pendant une à deux semaines à 1000°C.
- Sulfuration gazeuse du mélange des oxydes Eu_2O_3 et MO à 1250°C.

Par notre procédé, la sulfuration par l'hydrogène sulfuré pur et sec, d'un " oxycarbonate mixte " issu de la pyrolyse à l'air d'un citrate mixte contenant la stoechiométrie recherchée, conduit dès 600°C, à la solution solide cubique correspondante. Il n'est pas nécessaire de maintenir le chauffage au-delà de quatre heures, pour obtenir une phase suffisamment cristallisée, permettant l'indexation précise du cliché de rayons X.

Nous avons étudié les cas des solutions solides obtenues avec les métaux alcalino-terreux, le plomb et le cadmium.

V-3-3 - Cas des alcalino-terreux

Comme dans le cas des composés mixtes du type Th_3P_4 , la préparation du citrate mixte initial est rendue difficile par la faible solubilité des citrates alcalino-terreux. Il est néanmoins possible d'obtenir ce précurseur et l'oxycarbonate correspondant qui conduit, par sulfuration à 600°C, aux solutions solides cubiques recherchées que l'on peut écrire $(\text{M}_x \text{Eu}_{1-x}) \text{S}$, x variant de 0 à 1, en accord avec les résultats analytiques.

Le paramètre de la maille varie linéairement, comme le montre le tableau XLIII dont les valeurs sont en bon accord avec celles de TIEN VO VAN et P. KHODADAD (131).

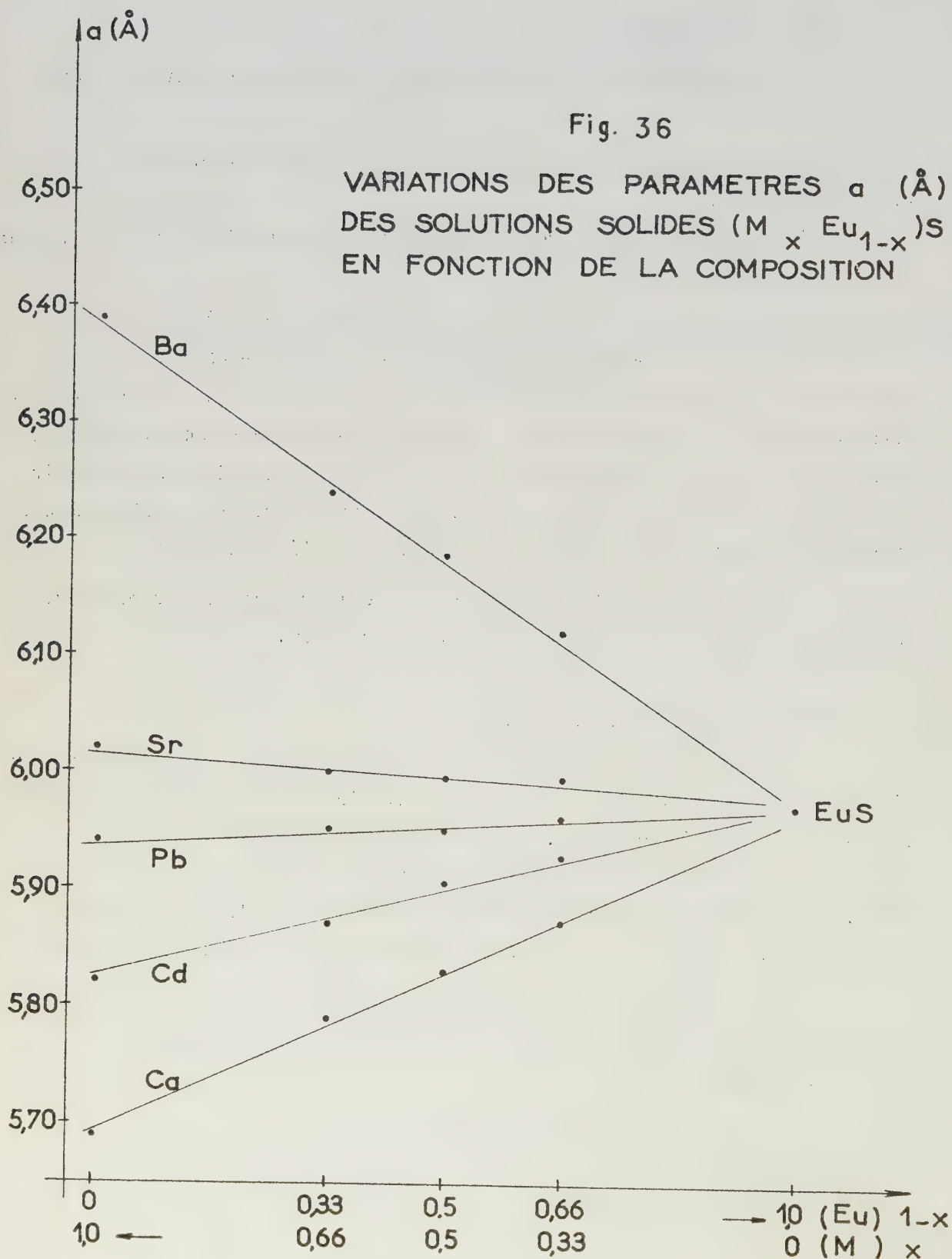


Tableau XLIII

°
Paramètres a (en Å) des solutions solides
cubiques de formule $(M_x Eu_{1-x}) S$
 $0 \leq x \leq 1$

$\begin{matrix} x \\ M \end{matrix}$	1,0	0,66	0,50	0,33	0,0
Ba	6,388	6,242	6,185	6,120	5,970
Sr	6,020	6,000	5,990	5,990	5,970
Ca	5,690	5,790	5,830	5,870	5,970

V-3-4 - Cas du plomb et du cadmium.

En opérant de façon identique avec le plomb et le cadmium, on obtient les solutions solides de formules $(Pb_x Eu_{1-x}) S$ et $(Cd_x Eu_{1-x}) S$, ($0 < x < 1$) qui n'ont pas été signalées jusqu'à présent.

Le tableau XLIV indique les valeurs du paramètre a en fonction de x, dans ces deux cas et la figure 36 résume cette troisième série d'exemples de synthèses des sulfures mixtes en visualisant ces derniers résultats et ceux obtenus avec les métaux alcalino-terreux.

Tableau XLIV

°
Paramètres a (en Å) des solutions
solides $(Pb_x Eu_{1-x}) S$ et $(Cd_x Eu_{1-x}) S$
en fonction de x

x	1,0	0,66	0,50	0,33	0,0
$(Pb_x Eu_{1-x}) S$	5,936	5,950	5,950	5,961	5,970
$(Cd_x Eu_{1-x}) S$	5,820	5,870	5,905	5,935	5,970

CHAPITRE SIXIEME

ETUDE DES OXYSULFURES LANTHANIDIQUES

ET DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES

Composés, dont certaines propriétés physiques sont particulièrement intéressantes, les oxysulfures lanthanidiques constituent la dernière série d'exemples d'application du procédé proposé.

L'analogie structurale qui existe entre les oxycarbonates et les oxysulfures laissait présager en effet un passage facile d'un composé à l'autre. Nous avons pu effectivement synthétiser tous les représentants de cette famille de composés, du lanthane au lutécium, selon deux filières complémentaires qui seront décrites et comparées.

VI-1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Les éléments des terres rares donnent naissance à un grand nombre de composés basiques et oxysels. Nous avons longuement décrit l'un d'entre eux, l'oxycarbonate $(\text{LnO})_2 \text{CO}_3$ que nous utilisons comme produit de départ de nos réactions.

On connaît aussi les oxysulfates $(\text{LnO})_2 \text{SO}_4$ qui sont très stables comme nous l'avons signalé déjà au chapitre II. Ceux-ci, en effet, se forment facilement par oxydation des sulfures à l'air ou sous oxygène. Dans le dosage du soufre par grillage, ils étaient la cause d'une erreur par défaut car le soufre était retenu sous cette forme, jusqu'à une température de 1200°C environ. Les oxynitrates $(\text{LnO}) \text{NO}_3$, les oxyhalogénures LnO F , Ln O Cl , Ln O Br et Ln O I sont aussi connus, de même que les oxychalcogénures $(\text{LnO})_2 \text{S}$, $(\text{LnO})_2 \text{Se}$ et $(\text{LnO})_2 \text{Te}$.

L'écriture formulaire que nous avons choisie, mettant en évidence l'ion LnO^+ , traduit le fait important que dans tous ces composés, l'atome de terre rare est lié à un seul atome d'oxygène et forme ainsi des couches $(\text{LnO})_n^{n+}$, entre lesquelles s'intercalent les anions.

L'étude de ces structures a été réalisée par BALLESTRACCI (132) qui a montré que lorsque ces anions sont de petite dimension comme les anions sulfure et sélénure, la symétrie de l'édifice est hexagonale. Les couches contenant la terre rare sont alors formées de tétraèdres ayant trois côtés communs. Quand l'anion est de grande dimension comme dans les molybdates $(\text{LnO})_2 \text{Mo O}_4$ (133), les tungstates $(\text{LnO})_2 \text{WO}_4$ (134), les oxydisulfures $(\text{LnO})_2 \text{S}_2$ (135), les sulfates basiques $(\text{LnO})_2 \text{SO}_4$ (136) et les oxytellurures (132), la symétrie devient tétragonale. Entre deux couches $(\text{LnO})_n$, formées alors de tétraèdres ayant 4 côtés communs, on trouve des tétraèdres Mo O_4 , WO_4 , SO_4 , des molécules $-\text{S}-\text{S}-$ ou des ions Te^{2-} .

En ce qui concerne les oxycarbonates, ils peuvent, nous l'avons vu au chapitre premier, exister sous trois formes correspondant aux deux

configurations possibles de cet ion $(LnO)_n^{n+}$.

Ce fut MOSANDER (137) qui, en 1827 découvrit l'oxysulfure de cérium $(CeO)_2$ S. En 1904, STERBA (138) puis BILTZ (139) en 1908, le signalèrent de nouveau tandis qu'en 1951 EASTMAN et collab. (140) en faisaient une étude complète et que ZACHARIASEN (141) en décrivait la structure. D'autre part KLEMM, MEISEL et VOGEL (88) ont obtenu en 1930 les oxysulfures de praséodyme et d'erbium. Depuis 1954, l'étude systématique de ces composés a été réalisée par FLAHAUT et collab. pour les terres légères d'abord (142) (143) (81) (144) (79) puis pour les lourdes (145) (143) (81) puis, en 1958, pour l'ensemble de la série (146).

VI-2 - PREPARATIONS HABITUELLES DES OXYSULFURES

Ces différentes études, auxquelles il faut joindre celles de EICK (147) et de PITHA (148), proposent trois procédés principaux de préparation des oxysulfures et quelques méthodes spéciales. Leur brève description sera suivie de celle de nos procédés et de leur comparaison.

VI-2-1 - Sulfuration partielle de l'oxyde

La sulfuration ménagée des oxydes par des lanthanides légers conduit, vers 600-700°C, à des mélanges de sesquisulfure et d'oxysulfure, ce dernier s'y trouvant en petite quantité. Il est toutefois possible de l'isoler en dissolvant le sulfure dans l'acide acétique dilué au dixième, dans lequel l'oxysulfure n'est que très lentement et incomplètement soluble. Le rendement d'une telle opération est extrêmement faible et ne peut être amélioré. En effet, si on conduit la réaction à plus basse température, l'oxyde très cristallisé ne réagit pas; lorsque, au contraire, on élève la température, la transformation est rapide et conduit vite au sulfure souillé d'oxysulfure.

Par contre, pour les lanthanides lourds, la formation de l'oxysulfure et du sulfure s'opère à des températures suffisamment distantes pour qu'il soit possible, en réglant très minutieusement la marche du four,

de stopper la réaction avant l'apparition du sulfure. Il est cependant difficile d'obtenir ainsi un produit pur ; il est en effet toujours souillé d'un résidu d'oxyde n'ayant pas réagi et qu'on ne peut éliminer, ou d'un sulfure déjà formé.

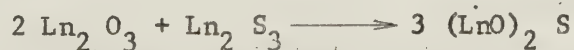
Ainsi, ce procédé n'est guère rentable que pour les tous derniers éléments de la série et FLAHAUT (146) l'a utilisé pour l'yttrium et l'ytterbium en opérant à 1000°C.

VI-2-2 - Oxydation des sesquisulfures

Ce procédé a été utilisé par FLAHAUT et ATTAL (142) pour la préparation de l'oxysulfure de cérium. Ils utilisaient l'hydrogène saturé d'eau dont l'action, nécessairement prolongée, conduit vite au sesquioxyde qu'on ne peut séparer de l'oxysulfure. Il est donc indispensable de stopper la réaction avant son terme et d'éliminer le sulfure non transformé par une action chimique. Cette méthode difficile, de faible rendement et n'aboutissant pas à des produits purs, a été vite abandonnée. Son défaut essentiel est dû à l'inertie du sulfure mis en oeuvre qui, préparé à haute température, par action de l'hydrogène sulfuré sur le sesquioxyde, ne réagit que lentement et difficilement comme nous l'avons vu au chapitre IV.

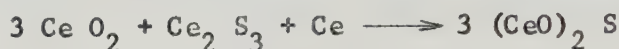
VI-2-3 - Combinaison directe du sesquisulfure et du sesquioxyde

C'est le procédé le plus général et celui qui a été utilisé dans la plupart des études récentes. Il peut être schématisé par la réaction suivante :



Les deux composés de départ sont finement broyés ensemble et pastillés, sous une pression de 150 kgf/cm². Il est nécessaire d'utiliser un excès de sulfure, qui sera ensuite éliminé par l'acide acétique dilué, pour assurer la transformation totale de l'oxyde. La réaction doit être conduite vers 1300°C sous vide ou en atmosphère inerte pour être totale en quelques heures.

Cette méthode n'est pas applicable aux lanthanides dont l'oxyde ordinaire stable n'est pas le sesquioxyde (Ce, Pr, Tb). Pour ceux-ci, certains auteurs ont utilisé un sel lanthanidique dont la décomposition passe transitoirement par le sesquioxyde normal. Il est aussi possible d'introduire la quantité de lanthanide manquant à l'état de métal en utilisant la réaction suivante dans le cas du cérium :



En ce qui concerne les éléments facilement réductibles et en particulier l'euporium, il faut recourir à la réaction suivante :



réalisée par DOMANGE (83) en ampoule de silice, à 600°C pendant 7 jours.

VI-2-4 - Autres méthodes

Quelques autres méthodes ont été proposées pour obtenir des composés à l'état très pur, dans le but d'en exploiter certaines propriétés physiques.

Il faut citer deux procédés originaux donnés par EICK (147) en 1958.

- Le premier qui s'applique au lanthane, au néodyme, au samarium et à l'euporium ~~début~~ par la sulfuration du sesquioxyde par le CS_2 à 800°C, suivie d'une oxydation dans un courant d'oxygène pur et d'une réduction par l'hydrogène entre 1200 et 1300°C, selon le degré de cristallisation recherché.

- Le second procédé préconise comme agent de sulfuration la thio-acétamide en présence de laquelle les sesquioxydes sont chauffés à 1200°C environ, pendant 4 à 6 heures. Une combustion à l'air des impuretés carbonées provoque l'oxydation du produit qui est ensuite réduit sous hydrogène.

Enfin pour préparer l'oxysulfure de lanthane $(\text{LaO})_2 \text{ S}$, PITHA, SMITH et WARD ont utilisé la réduction, par l'hydrogène à 900°C, d'un sulfate

basique de lanthane obtenu par oxydation du sulfate hydraté à 750°C.

Ces derniers procédés constituent des exemples de méthodes généralement laborieuses et délicates, mises au point et utilisables dans des cas particuliers seulement.

VI-2-5 - Procédés utilisés dans ce travail

VI-2-5-1 - Sulfuration directe

C'est la même observation fondamentale que dans les cas des oxydes mixtes, des sulfures simples et des sulfures mixtes qui motive notre recherche de nouveaux procédés. Ceux que nous venons de décrire sont tous rendus difficiles par la nécessité de faire réagir des composés très cristallisés donc peu réactifs. Un produit de départ peu organisé et par conséquent très sensible aux réactifs, permettra de contrôler plus facilement l'avancement de la réaction et d'isoler l'oxysulfure pur.

L'oxycarbonate simple de terre rare que nous avons décrit au chapitre premier satisfait cette condition et constitue, là encore, une matière première de choix, à un double titre. Il est en effet de structure très voisine de l'oxysulfure, constitué comme lui de couches de $(LnO)_n^{n+}$ séparées par des anions carbonate. La sulfuration ménagée et humide de ce carbonate conduit, à basse température, au remplacement des ions CO_3^{--} par les ions S^{--} . Ce composé étant très réactif, il n'est pas besoin pour réaliser cette transformation, d'avoir recours à des températures élevées ni à des durées prolongées, et le risque de souiller l'oxysulfure est de ce fait très réduit. Ces réactions sont réalisées dans le dispositif de sulfuration décrit au chapitre II (figure 6) auquel on a adjoint un saturateur. L'oxycarbonate, en couche mince dans une nacelle de biscuit, est lèché par un courant gazeux de très faible débit (5 litres par heure environ) constitué d'un mélange d'hydrogène sulfuré et de vapeur d'eau (5% d'eau en volume) aux températures indiquées dans le tableau XLV.

Tableau XLV

Températures de préparation
des oxysulfures

Ln	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y	Er	Yb	Lu
°C	520	520	550	610	620	690	710	750	750	800	800

La durée optimale du traitement est de 4 à 5 heures pour obtenir un degré de cristallisation suffisant pour l'indexation correcte du cliché de rayons X. Si on prolonge cette durée, on risque de voir apparaître les sulfures correspondants, particulièrement dans le cas des lanthanides légers, pour lesquels, nous l'avons vu au paragraphe IV-1-3, on peut transformer l'oxycarbonate en polysulfure Ln_2S_4 à basse température. Pour ces éléments et les quelques suivants, nous avons mis au point un autre procédé, complémentaire de celui-ci et évitant ce risque.

VI-2-5-2 - Procédé par oxydodésulfuration

Cette méthode consiste à soumettre un sulfure simple et très réactif, obtenu à basse température par sulfuration sèche d'un oxycarbonate, selon les indications du chapitre IV, à une désulfuration oxydante par un mélange gazeux, hydrogène - vapeur d'eau, contenant 3% d'eau en volume. Ce traitement doit être prolongé pendant trois à quatre heures, à une température de 600°C environ. Il conduit, comme le montrera l'analyse, à des oxysulfures très purs, exempts d'oxyde et de sulfure. Cette méthode n'est toutefois efficace que si le sulfure de départ est très réactif ; c'est pourquoi nous en limiterons l'usage aux seules terres cériques, du lanthane au samarium et à l'euprium. Nous pouvons dans ces cas, utiliser les polysulfures Ln_2S_4 pour les premiers termes (La, Pr, Nd) et les sesquisulfures α pour les suivants. Pour l'euprium, le précurseur le plus intéressant est le sulfure Eu_3S_4 préparé à 400°C comme il a été indiqué au chapitre IV. Il est totalement transformé en oxysulfure dès 550°C, sous courant d'hydrogène vapeur d'eau. Le tableau XLVI regroupe les conditions opératoires de ces synthèses.

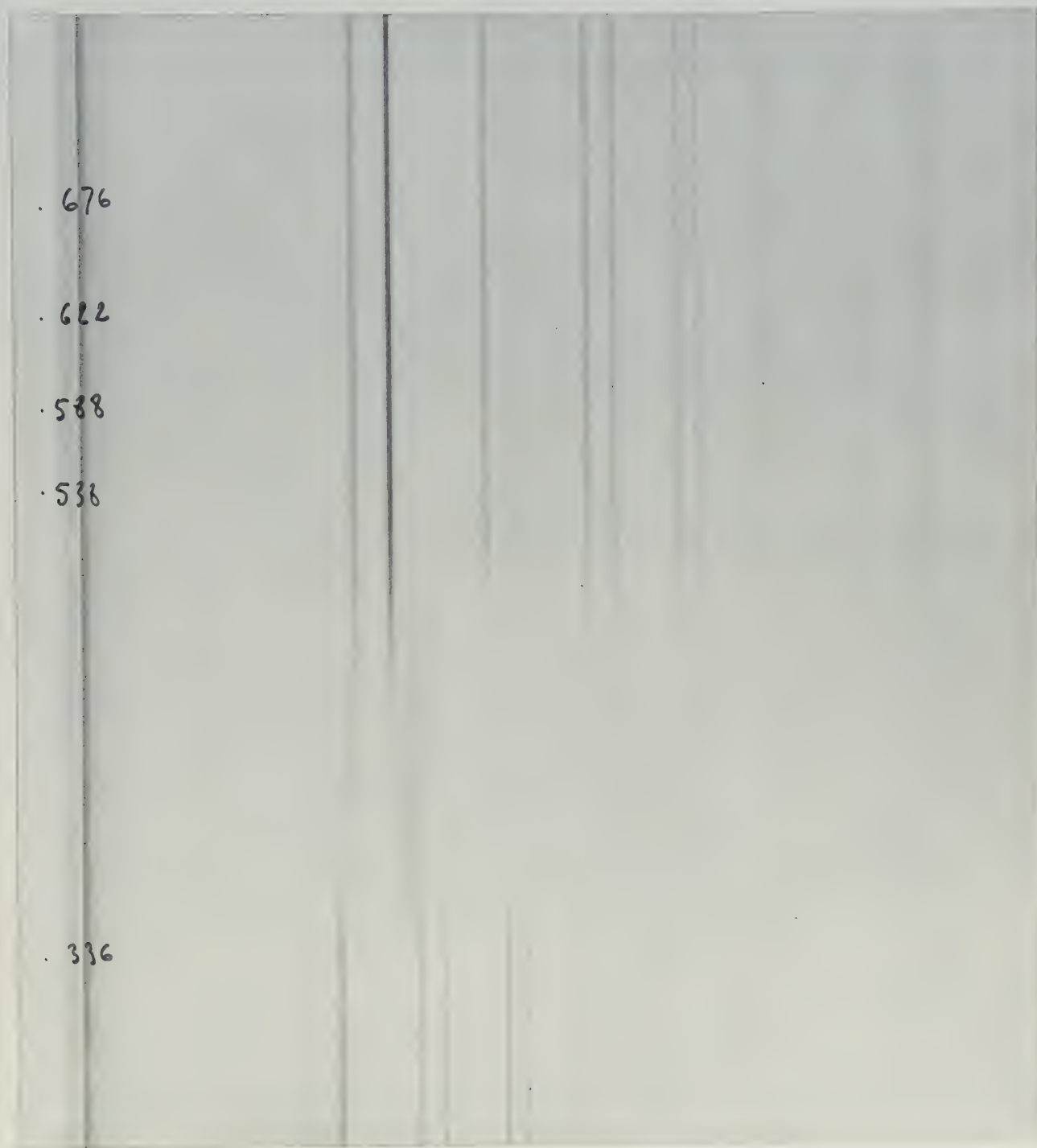


Figure 37

Cliché de chambre chauffante (CuK_α)
montrant la transformation $\text{La}_2\text{S}_4 \rightarrow (\text{LaO})_2\text{S}$
sous hydrogène

Tableau XLVI

Désulfurations oxydantes

Ln	La	Pr	Nd	Sm	Eu
Sulfure initial	La_2S_4	Pr_2S_4	Nd_2S_4	$\alpha\text{Sm}_2\text{S}_3$	Eu_3S_4
Préparé à	550°C	560°C	650°C	700°C	410°C
Désulfuré à	560°C	600°C	650°C	700°C	550°C
Pendant	4 h	4 h	3 h	3 h	4 h

La chambre chauffante ENRAF-NONIUS, décrite au chapitre II nous a permis de contrôler une telle réaction par l'enregistrement du cliché de rayons X du composé soumis à une atmosphère contrôlée non corrosive, au cours d'un cycle donné de température.

Afin de protéger ce matériel délicat, nous avons utilisé l'hydrogène ordinaire sans lui adjoindre d'eau. Celle contenue dans ce gaz comme impureté (cf. II-3-2-1) s'y trouve en quantité suffisante pour former l'atmosphère oxydoréductrice souhaitée et réaliser l'expérience. Toutefois il s'agit là d'un accommodement propice à cette démonstration incompatible avec la nécessité d'obtenir un produit pur. La figure 37 reproduit le cliché ainsi obtenu lors de la désulfuration de La_2S_4 , à la vitesse réduite de 20° par heure sous courant ultra-faible d'hydrogène ordinaire. On peut observer que la transformation est réalisée à basse température et que dès 500°C l'oxysulfure apparaît seul sur le cliché et demeure intact jusqu'au terme du traitement qui, dans ce cas-là, dura 40 heures pour s'achever à 800°C.

Ces deux procédés sont complémentaires :

- Le premier, utilisable pour la totalité des lanthanides, est d'autant plus efficace que celui-ci est lourd, car les deux paliers de réaction aboutissant à l'oxysulfure et au sulfure sont d'autant plus éloignés l'un de l'autre qu'on avance dans la série.

- Le deuxième procédé pallie les insuffisances du premier pour les éléments légers ; pour ces derniers en effet il est possible d'obtenir des sulfures de basse température très réactifs, à l'aide des procédés précédemment décrits.

On peut considérer que, pour les éléments samariques, les deux procédés conduisent à des résultats identiques et le choix de l'un ou de l'autre sera fonction du but recherché.

VI-3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

VI-3-1 - Composés obtenus par sulfuration directe

Comme nous l'avons exposé aux paragraphes précédents, ce procédé de sulfuration d'un oxycarbonate peu cristallisé permet d'aboutir, pour tous les lanthanides, à l'oxysulfure correspondant, à basse température. Nous l'avons utilisé pour les 11 éléments déjà cités au tableau XLV et les résultats analytiques de ces préparations sont consignés au tableau XLVII.

Ces déterminations analytiques ont été réalisées à l'aide des procédés décrits au chapitre II. La dissolution des oxysulfures dans les acides est plus difficile que celle des sulfures correspondants et nous avons déjà signalé comment on pouvait exploiter cette différence pour la séparation des composés. Pour les oxysulfures des lanthanides légers (du lanthane au gadolinium), il n'est pas nécessaire de modifier le protocole utilisé pour les sulfures, l'acide chlorhydrique dilué au dixième les dissout normalement et rapidement. Les oxysulfures des lanthanides plus lourds sont solubles seulement dans l'acide concentré et seul l'oxysulfure d'ytterbium doit être traité à chaud, voire par l'eau régale. Dans la limite de précision de nos méthodes qui est de l'ordre de 0,5%, nous pouvons affirmer que nous obtenons ainsi les oxysulfures $(LnO)_2 S$ purs.

L'analyse radiocristallographique montre qu'ils possèdent tous la même structure hexagonale dont le groupe de recouvrement est $D_{3d} 3 - C \bar{3} m$ avec une molécule par maille. Le schéma de cette structure est reproduit sur la figure 38.

La figure 39 reproduit le cliché de poudre d'un de ces composés : $(NdO)_2 S$ et les paramètres des 11 termes cités, en bon accord avec la littérature, sont réunis dans le tableau XLVIII.

Tableau XLVII

Analyse des oxysulfures

Ln	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y	Er	Yb	Lu
Couleur	Ivoire	gris	blanc bleuté	Ivoire	blanc	blanc	Ivoire	gris clair	blanc rosé	gris très clair	blanc cassé
S % calc.	9,38	9,27	9,08	8,79	8,69	8,49	8,24	13,26	8,04	7,82	7,73
Ln % trouvé	9,20	9,20	9,05	8,70	8,50	8,50	8,20	13,05	8,25	7,55	7,60
calc.	81,26	81,47	81,54	82,44	82,61	83,05	83,52	73,52	83,93	84,38	84,54
trouvé	81,45	81,25	81,50	82,70	82,50	83,40	83,35	73,40	83,80	83,95	84,50

Tableau XLVIII

Paramètres cristallins des $(\text{LnO})_2\text{S}$

Ln	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y	Er	Yb	Lu
$(a \pm 0,005) \text{ \AA}$	4,051	3,980	3,945	3,895	3,880	3,855	3,785	3,790	3,770	3,730	3,690
$(c \pm 0,02) \text{ \AA}$	6,94	6,83	6,78	6,71	6,68	6,67	6,59	6,60	6,57	6,51	6,47
$\frac{c}{a}$	1,713	1,716	1,719	1,723	1,722	1,730	1,741	1,741	1,743	1,745	1,753

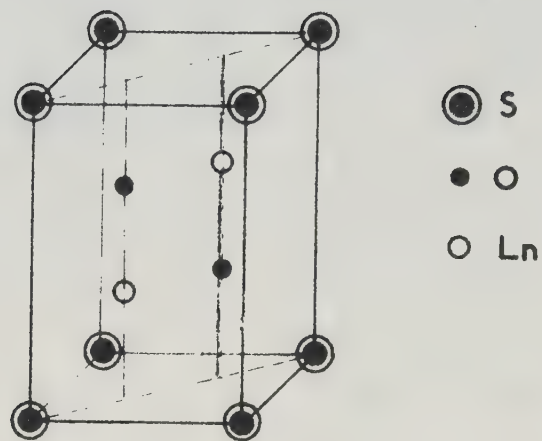


Fig. 38 Structure de $(\text{LnO})_2\text{S}$

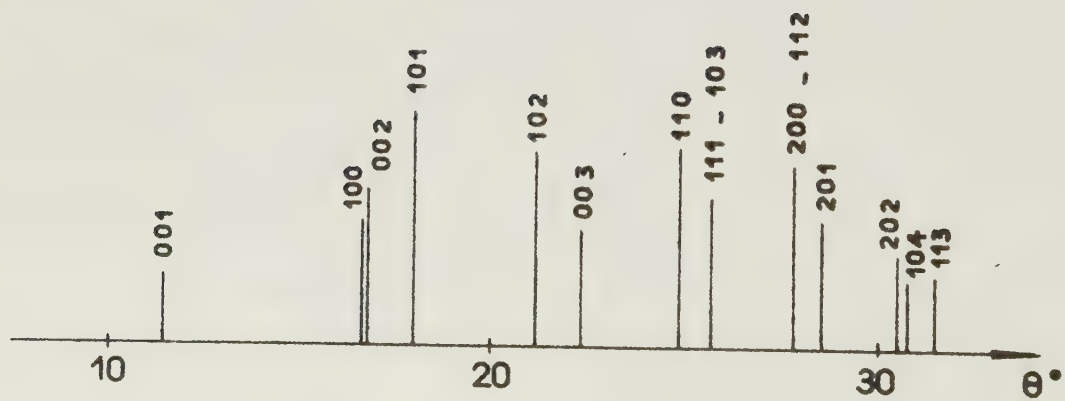


Fig. 39 Cliché de poudre de $(\text{NdO})_2\text{S}$

VI-3-2 - Composés obtenus par oxydo-désulfuration

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe VI-2-5-2, nous avons utilisé ce procédé pour les lanthanides légers jusqu'à l'euporium. L'oxydation des sulfures de basse température mis en oeuvre est rapide et on élimine ainsi le risque d'en trouver dans le produit final. Il est évident que si on prolonge le traitement pendant trop longtemps, on peut observer des traces puis des quantités importantes d'oxyde, mais la " plage de réactivité " dans laquelle l'oxysulfure apparaît seul et cristallise est bien plus vaste pour cette réaction en retour que pour la sulfuration directe des lanthanides légers où le sulfure et l'oxysulfure se forment presque simultanément.

L'observation de la couleur puis la comparaison des résultats analytiques montrent pour les éléments légers, l'avantage de ce second procédé. Ceci est mis en évidence sur le tableau XLIX où nous avons relevé l'évolution de la composition des oxysulfures de néodyme et d'euporium en fonction du temps de réaction dans le cas d'une désulfuration rapide, à 650°C, sous courant d'hydrogène U saturé d'eau à la température ordinaire. On peut observer qu'il faut attendre trente cinq heures pour l'un et trente pour l'autre, pour que l'apparition de l'oxyde altère le produit et en modifie la composition. Il est donc possible de préparer ainsi des oxysulfures d'une manière très sûre et de les faire cristalliser jusqu'au degré avancé que demande l'application de certaines propriétés physiques.

Cette " marge de sécurité " est bien plus grande que celle dont on dispose dans le procédé direct, qui n'excède pas 10 heures avant de voir apparaître le sulfure correspondant, dans le cas des terres légères et 15 heures environ, dans le cas des terres lourdes pour un traitement thermique analogue. Du point de vue cristallographique, on n'observe aucune différence de spectres par rapport à ceux obtenus avec la méthode précédente. L'apparition de l'oxyde sur les clichés de rayons X permet de confirmer les résultats du tableau

Tableau XLIX

Evolution en fonction du temps de la composition des
oxysulfures $(NdO)_2S$ et $(EuO)_2S$ obtenus par désulfuration

Temps heures	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Nd %	69,35	81,40	81,50	81,45	81,45	81,50	81,50	82,40	84,20
S %	30,50	9,01	9,10	9,10	9,05	9,10	9,00	5,05	1,50
Eu %	78,37	82,50	82,60	82,65	82,55	82,60	84,25	85,50	86,40
S %	21,50	8,60	8,70	8,70	8,65	8,70	2,05	traces	0

En conclusion, ce procédé en retour est intéressant quand on dispose, comme produit de départ d'une phase sulfurée pure et réactive. On a donc avantage à opérer ainsi du lanthane à l'euporium et même pour le gadolinium et le dysprosium, en utilisant les sesquisulfures $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ et $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$. A ce niveau, on peut apprécier que l'avantage est faible, face à la nécessité de la manipulation supplémentaire de sulfuration. Toutefois une exigence de pureté ferait choisir ce procédé qui, sur ce plan, l'emporte sur la méthode de sulfuration ménagée directe.

VI-4 - SOLUTIONS SOLIDES D'OXYSULFURES

Nous avons insisté dans les chapitres précédents sur l'avantage essentiel de notre procédé qui réside dans l'accession facile aux composés mixtes et aux solutions solides. Les citrates mixtes, contenant plusieurs terres rares, conduisent aux oxycarbonates mixtes qui permettent d'obtenir, par sulfuration, des composés contenant la même stoechiométrie que le précurseur initial. Cette caractéristique importante trouve ici encore son application et nous avons choisi pour l'illustrer trois exemples de solutions solides ayant un point commun ;

- Une solution solide d'oxysulfure de terres voisines : lanthane et praséodyme.

- Une solution solide de terres plus différenciées : lanthane et europium.

- Une solution solide de terres extrêmes : lanthane et ytterbium.

VI-4-1 - Etude des solutions solides de formule $(La_x Pr_{1-x} O)_2 S$
($0 \leq x \leq 1$)

Dans ce cas de deux lanthanides cériques, le procédé par désulfuration est le plus approprié comme nous l'avons mis en évidence au paragraphe précédent. Nous avons étudié le domaine du lanthane au praséodyme par intervalle de 0,25, en préparant les citrates mixtes correspondants, par dissolution en milieu ammoniacal dilué, des citrates individuels simples en quantités voulues. Il est nécessaire d'effectuer une analyse thermogravimétrique pour déterminer avec précision la température qui permettra d'obtenir l'oxycarbonate pur et amorphe aux rayons X. Soumis à 550°C à l'action de l'hydrogène sulfuré pendant deux heures, ces composés sont transformés en les polysulfures correspondants de formule $(La_x Pr_{1-x})_2 S_4$. Ceux-ci sont ensuite soumis à l'oxydo-désulfuration par un mélange hydrogène vapeur d'eau (3% de vapeur d'eau) pendant cinq heures à 600°C. Après une heure de traitement les composés obtenus sont déjà de couleur claire et on peut suivre par les rayons X, l'amélioration de l'état cristallin sans qu'il y ait changement de structure ni apparition d'autres phases. La variation des paramètres en fonction de la composition est faible et les résultats cristallographiques sont groupés dans le tableau I et visualisés sur la figure 40.

Les faibles différences de ces paramètres sont de l'ordre de la précision de la mesure de sorte que les variations du rapport $\frac{c}{a}$ ne sont pas significatives.

Tableau L

Paramètres des solutions solides $(La_x Pr_{1-x} O)_2 S$

x	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
$(a \pm 0,005) \text{Å}$	3,980	4,010	4,020	4,025	4,051
$(c \pm 0,02) \text{Å}$	6,83	6,85	6,89	6,91	6,94
$\frac{c}{a}$	1,716	1,718	1,714	1,716	1,713

VI-4-2 - Etude des solutions solides de formule $(La_x Eu_{1-x} O)_2 S$
($0 \leq x \leq 1$)

En présence de l'euporium facilement réductible, il est préférable d'utiliser la sulfuration humide de l'oxycarbonate mixte. Celui-ci, préparé comme le précédent, est chauffé à 300° par heure jusqu'à 580°C et maintenu quatre heures à cette température. On obtient ainsi les solutions solides intermédiaires comme le montrent les résultats cristallographiques du tableau LI et la figure 40.

Tableau LI

Paramètres des solutions solides $(La_x Eu_{1-x} O)_2 S$

x	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
$(a \pm 0,005) \text{Å}$	3,880	3,915	3,960	4,000	4,051
$(c \pm 0,02) \text{Å}$	6,68	6,73	6,79	6,85	6,94
$\frac{c}{a}$	1,722	1,719	1,715	1,713	1,713

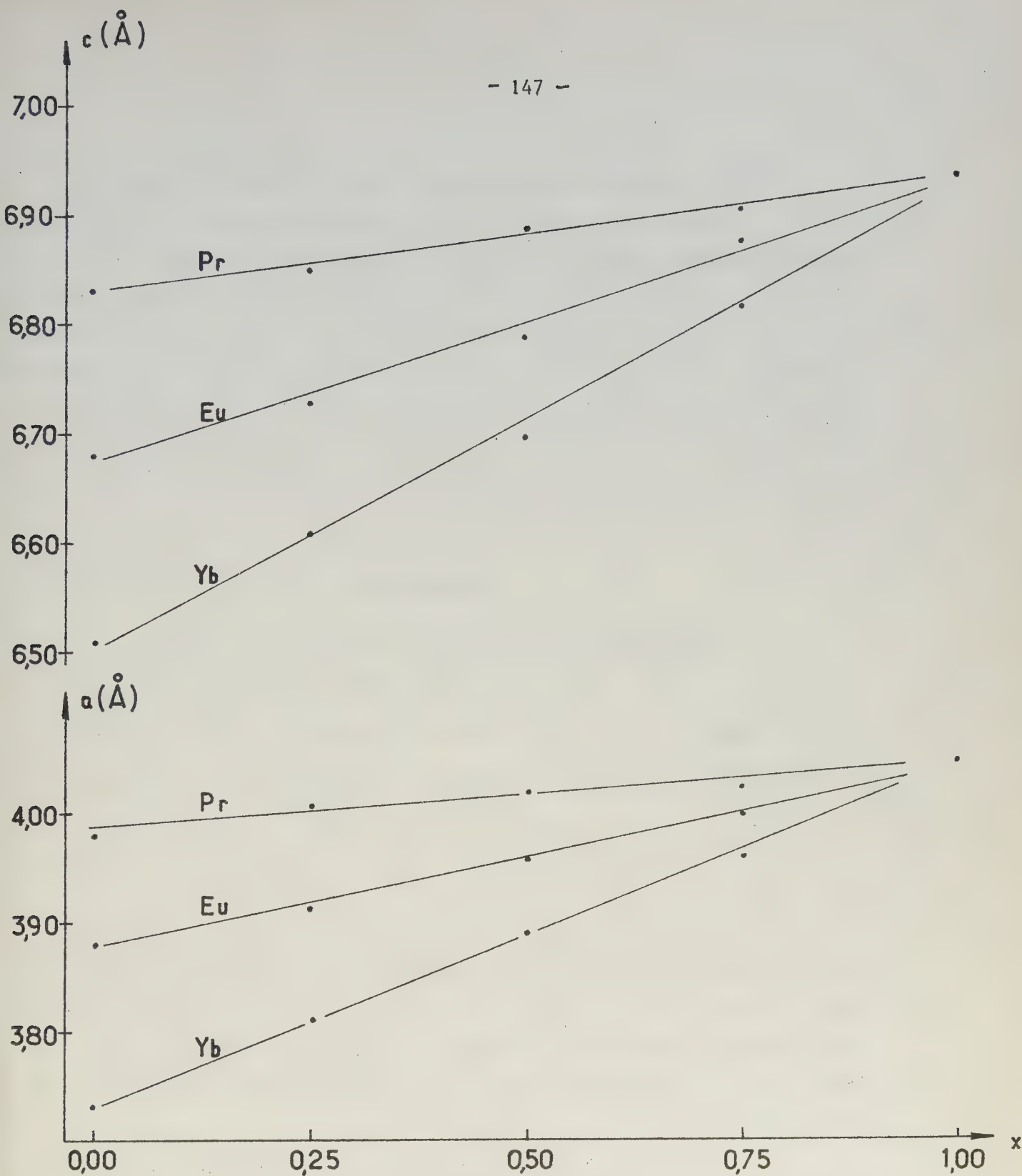


Fig. 40 Variation des paramètres
des solutions solides $(\text{La}_x \text{Ln}_{1-x})_2\text{S}$
avec $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Yb}$

VI-4-3 - Etude des solutions solides de formule $(La_x Yb_{1-x} O)_2 S$

Dans ce cas de deux éléments très éloignés dont l'un est lourd, seul le procédé de sulfuration humide directe convient. Comme dans les cas précédents, ce système a été exploré par pas de 0,25, en préparant trois compositions intermédiaires. Les oxycarbonates initiaux sont sulfurés par l'hydrogène sulfuré saturé d'eau à la température ordinaire. La température de la réaction, de 750°C, est atteinte à la vitesse de 300° par heure et maintenue pendant quatre heures. Les composés obtenus montrent des structures analogues aux oxysulfures simples et leurs paramètres sont réunis dans le tableau LII et sur la figure 40.

Tableau LII

Paramètres des solutions solides $(La_x Yb_{1-x} O)_2 S$

x	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
$(a \pm 0,005) \overset{\circ}{\text{Å}}$	3,730	3,808	3,888	3,961	4,051
$(c \pm 0,02) \overset{\circ}{\text{Å}}$	6,51	6,61	6,70	6,82	6,94
$\frac{c}{a}$	1,745	1,736	1,723	1,721	1,713

Il est aussi possible d'introduire dans une matrice constituée par un oxysulfure, des éléments lanthanidiques en très faibles proportions et de réaliser ainsi un dopage. D'autre part ceci peut encore être fait avec d'autres éléments que les terres rares, à condition que le dopant s'accommode de la même coordinence que la terre rare et possède des dimensions du même ordre.

Ainsi ces deux procédés complémentaires permettent de préparer à basse température tous les oxysulfures lanthanidiques et leurs solutions solides, dopés ou non, dans un état de pureté et de cristallinité permettant l'exploitation des propriétés de luminescence de ces composés.

Annexe

Rayons ioniques des éléments considérés dans ce travail

Différentes échelles de rayons ioniques sont proposées par la littérature. En ce qui concerne les éléments des terres rares, nous avons adopté celle de MOELLER (149) résultant des mesures de SPEDDING et GSCHNEIDER (150). Nous indiquons parallèlement dans le tableau LIII les valeurs utilisées par FLAHAUT (122) pour l'étude des sulfures lanthanidiques. Les rayons ioniques des autres métaux, regroupés au tableau LIV, de l'oxygène et du soufre sont ceux donnés par le " HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS " (150).

Tableau LIII

Ion Ln ³⁺	Rayon ionique en Å		Ion Ln ³⁺	Rayon ionique en Å	
	Valeurs de MOELLER (149)	Valeurs de FLAHAUT (122)		Valeurs de MOELLER (149)	Valeurs de FLAHAUT (122)
La	1,061	1,10	Tb	0,923	
Ce	1,034	1,065	Dy	0,908	0,93
Pr	1,013	1,05	Ho	0,894	
Nd	0,995	1,025	Y	0,893	
Pm	(0,979)		Er	0,881	0,90
Sm	0,965	0,99	Tm	0,869	
Eu	0,950		Yb	0,858	0,88
Gd	0,938	0,965	Lu	0,848	

Tableau LIV

Ion	Rayon ionique en Å	Ion	Rayon ionique en Å
Al ³⁺	0,51	Cd ²⁺	0,97
Ga ³⁺	0,62	Zn ²⁺	0,74
Mn ³⁺	0,66	Pb ²⁺	1,20
Mg ²⁺	0,66	Mn ²⁺	0,80
Ba ²⁺	1,34	V ³⁺	0,74
Sr ²⁺	1,12	O ²⁻	1,32
Ca ²⁺	0,99	S ²⁻	1,84

CONCLUSIONS GENERALES

Notre Contribution à la connaissance de quelques familles de composés lanthanidiques doit être considérée essentiellement comme un travail expérimental où l'effort a porté sur la préparation de phases nouvelles et sur l'amélioration des conditions de synthèse de composés déjà connus, dans le but d'en mieux exploiter les différentes propriétés.

Ce travail s'insère dans un vaste programme de recherche de synthèses minérales nouvelles, réalisées à basse température, à partir de précurseurs originaux.

L'utilisation dans notre Laboratoire, de complexes métalliques comme précurseurs, a déjà fait très largement ses preuves depuis 1963. La synthèse d'oxydes mixtes à base de lanthanides et d'éléments trivalents a révélé en particulier l'intérêt des complexes citriques. C'est précisément à l'étude de ces divers citrates de terres rares, d'éléments trivalents et bivalents qu'a été consacrée la première Partie de notre travail, résumée dans le Chapitre I. Les conditions de préparation, les caractères de solubilité, et la pyrolyse de ces citrates simples et mixtes y sont approfondis. En particulier, pour un très grand nombre de cas, les courbes d'analyse thermogravimétrique révèlent, après l'étape de déshydratation et de décomposition du produit carboné, la formation intermédiaire d'un oxycarbonate, simple ou mixte dans lequel les teneurs en éléments métalliques sont conservées. Ce sont précisément ces oxycarbonates, obtenus dans nos conditions à l'état de phases très peu organisées (amorphes aux rayons X) et par conséquent très réactives qui constituent la matière première de choix pour nos synthèses de basse température.

C'est en effet à partir de ces nouveaux précurseurs que l'on peut fabriquer toute une série de composés oxygénés ou sulfurés à base de lanthanides de façon beaucoup plus facile qu'en pratiquant les méthodes décrites dans les travaux antérieurs.

Nos techniques de synthèse sont de ce fait très simples à mettre en oeuvre, comme en témoigne le Chapitre II qui leur est consacré. En effet, c'est par des réactions solide - gaz que nous avons effectué la transformation des précurseurs oxycarbonatés. Selon le but recherché, ceux-ci étaient soumis à des chauffages programmés en différentes atmosphères telles que l'air, l'oxygène ou le gaz carbonique purs ou dilués dans l'argon ou l'azote, l'hydrogène sulfuré ou l'hydrogène purs, dilués, secs, humides ou en mélange.

Dans nos dispositifs, le solide en couche mince subit un simple léchage par le gaz, ce qui ne saurait convenir à la fabrication de quantités importantes de produit. Ce n'était pas un inconvénient car il nous suffisait de petites masses de composés pour l'identification chimique et cristallographique et les quelques essais physiques nécessaires à notre étude. Il est certain que l'utilisation de techniques telles que les lits fluidisés ou traversés et les fours tournants permettrait la transposition industrielle de nos procédés.

L'étude des gallates lanthanidiques qui fait l'objet du chapitre III, constitue le premier exemple d'application de notre méthode. Ces composés sont généralement préparés par la méthode dite " céramique " qui consiste à faire réagir entre eux les oxydes simples en proportions convenables. Ces oxydes, très bien cristallisés du fait de leur fabrication à haute température ne réagissent que difficilement et, après les avoir pastillés, il est nécessaire de prolonger leur chauffage à des températures de l'ordre de 1200° à 1400°C, pendant plusieurs heures, pour que la réaction puisse être considérée comme totale. Il est impossible ainsi, d'envisager l'étude des phases pouvant exister à basse température et d'obtenir des produits à grain fin pouvant être utilisés, à leur tour, comme produits de départ d'autres réactions.

Notre procédé nous a permis d'obtenir les gallates pérovskites déjà connus, à des températures de l'ordre de 900°C, en grains fins, intéressants pour certaines propriétés physiques et avantageux pour les opérations de frittage. De plus, la réalisation de la synthèse à basse

température nous a fait découvrir l'existence d'une phase hexagonale métastable pour les cinq premiers termes de la série des lanthanides (La, Pr, Nd, Sm et Eu).

D'autre part, l'utilisation des oxycarbonates mixtes nous a permis de préparer des solutions solides de ces gallates. Tout d'abord les solutions solides des gallates hexagonaux que l'on peut considérer comme des produits nouveaux et d'autre part, les solutions solides des gallates pérovskites. De plus, notre procédé se prête particulièrement bien à des dopages. C'est ainsi qu'il nous a été possible de préparer le gallate de lanthane dopé au bismuth, dont l'étude réalisée au Laboratoire de Physico-chimie des composés luminescents de l'Université Claude Bernard, a montré les intéressantes propriétés.

La réactivité des oxycarbonates simples a également été mise à profit pour la synthèse, à basse température, des sulfures simples des terres rares, dont l'étude fait l'objet du chapitre IV.

Nous avons pu ainsi obtenir facilement, par sulfuration des oxycarbonates par l'hydrogène sulfuré pur dès 600°C environ, les phases α des sesquisulfures du lanthane au dysprosium et les polysulfures des premiers termes de la série.

Habituellement préparés par action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes commerciaux, ces composés n'avaient été jusqu'à présent préparés qu'à haute température car cette réaction est lente et limitée. Il est difficile d'obtenir ainsi des produits purs et d'autre part, ils sont nécessairement très cristallisés et peu réactifs. Or ce sont les intermédiaires quasi inévitables de la préparation des autres sulfures tels que Ln_3S_4 et LnS . Ils devront donc, pour être mis en réaction, être soumis à des traitements rudes et laborieux. Préparés à basse température par notre procédé, ils sont évidemment plus faciles à faire réagir.

Le cas particulier de l'euporium a été étudié et le sulfure Eu_3S_4 a été obtenu dès 400°C. Nous avons, là encore, utilisé, les oxycarbonates mixtes contenant plusieurs lanthanides pour synthétiser les solutions solides correspondant aux sulfures étudiés.

C'est ce dernier aspect de la méthode qui a été décrit et exploité au chapitre V. Nous avons, en effet, préparé des précurseurs citriques mixtes contenant des ions non lanthanidiques trivalents ou bivalents. Décomposés à l'air, ces citrates nous ont donné des composés oxycarbonatés dans lesquels le rapport terre rare sur métal est conservé. Par analogie avec les cas précédents, nous avons donné à ces espèces intermédiaires le nom d'oxycarbonates mixtes, sans avoir pu cependant, nous pencher de façon plus approfondie sur leur structure. La sulfuration de ces composés nous a conduit aux sulfures correspondants et nous avons choisi, pour illustrer ce procédé, trois familles de sulfures mixtes.

- Dans la première, de formule générale $\text{Ln}_6 \text{Ga}_{3,33} \text{S}_{14}$ nous avons retrouvé facilement, dans des conditions intéressantes les représentants avec $\text{M} = \text{Al}$. Nous avons complété la liste des thiogallates isotypes ($\text{Ln} = \text{Ga}$) et nous avons étendu cette famille à quelques composés du manganèse et du vanadium.

- La seconde famille étudiée, de formule générale $\text{M Ln}_2 \text{S}_4$, est celle très vaste, dont le type cristallographique est celui du tétraphosphure de thorium. M est un métal bivalent tel que les alcalino-terreux, le plomb ou le cadmium. Là encore, nous avons retrouvé les composés connus dans des conditions plus avantageuses que celles proposées par les travaux publiés et nous avons préparé des produits nouveaux avec le baryum, le strontium et le plomb.

- La troisième série d'exemples est constituée par le cas particulier de l'euporium qui est susceptible de donner naissance à de nombreuses solutions solides avec des métaux bivalents.

La parenté de structure qui existe entre les oxysulfures et les oxycarbonates nous a permis d'obtenir, par simple sulfuration avec l'hydrogène sulfuré humide, les oxysulfures de toutes les terres rares. En outre, pour les premiers termes de la série, nous avons découvert un procédé d'oxydodésulfuration qui permet d'aboutir rapidement à des composés très purs, permettant l'exploitation de leurs intéressantes

propriétés de luminescence. Cette étude, décrite dans le chapitre VI, constitue le dernier exemple d'application de notre méthode.

Il est bien évident que ces quelques exemples ne constituent pas une liste exhaustive de toutes les possibilités de la méthode mais simplement une indication de sa généralité.

En effet, la synthèse des composés du sélénium peut être envisagée par des procédés analogues comme l'ont montré, dans notre Laboratoire DESCOS et PARIS (151).

Plus généralement encore, il est vraisemblable que de nombreux composés des terres rares peuvent être préparés à basse température, à partir de précurseurs nouveaux dont les citrates ne sont qu'un exemple.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J. PARIS

Thèse LYON 1963

2 - A. BADARD

Thèse LYON 1963

3 - A. ROUSSET

Thèse LYON 1969

4 - G. PARIS

Thèse LYON 1967

5 - G. SZABO

Thèse LYON 1969

6 - B. VUILLERMET

Thèse LYON 1967

7 - M. ROUBIN

Thèse LYON 1967

8 - E. VALLET

Thèse LYON 1967

- 9 - J. SAIKALI
Thèse LYON 1970
- 10 - SHYAMA P. SINHA
Complexes of the rare earths. Pergamon Press (1966)
- 11 - D.I. RYABCHIKOV, E.A. TERENT'EVA
Doklady. Akad. Nauk SSSR 58 (1947) 1373
- 12 - D.I. RYABCHIKOV, E.A. TERENT'EVA
Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel Khim. Nauk 44 (1949)
- 13 - TEVEBAUGH
Jowa State Coll. J. Sci. 25 (1951) 367
- 14 - BERTIN - BATSCH
Ann. Chem. 7 (1952) 481
- 15 - SKORIK et SEREBRENNIKOV
Zh. Neorgan. Khim. 11 (4) (1966) 764
- 16 - M.N. AMBROGHII, E.F. LUCKINKOVA
Zh. Neorg. Khim 7 (1962) 1874
- 17 - STEPANOV, MERKULOVA
Radiokhimiya 1 (1959) 668
- 18 - J.P. GALLET, R.A. PARIS
Anal. Chim. Acta 40 (1968) 321
- 19 - GLASNER, STEINBERG
J. Inorg. Nucl. Chem. 22 (1961) 39
- 20 - E.L. HEAD, C.E. HOLLEY
" Rare earth Research III " N.Y. (1964) 51

- 21 - E.L. HEAD and L.E. HOLLEY Jr.
" Rare earth Research " III N.Y. (1965) 707
- 22 - J.O. SAWYER, P.E. CARO, L. EYRING
Arizona State University Tempe (1969) 49
- 23 - P.E. CARO
J. Less. Common Metals 16 (1968) 367
- 24 - P.E. CARO, J.C. ACHARD, O. de POUS
Colloque international du C.N.R.S. 1 (1969) 285
- 24 bis - NØRLUND CHRISTENSEN
Acta Chem. Scand. 24 (1970) 2440
- 25 - RHEAL P. TURCOTTE, JAMES O. SAWYER and LEROY EYRING
Inorg. Chem. Vol 8 (1969) 2 238
- 26 - J.P. GALLET et R.A. PARIS
Anal. Chim. Acta 39 (1967) 341
- 27 - PANCHANAN NEOGI and SARAJIT K. NANDI
J. Indian Chem. Soc. 13 (1936) 399
- 28 - H.L. KALRA, S. GHOSH
Prakt. Chem 4 (30) (1965) 6
- 29 - AUGER
C.R. Acad. Sciences de Paris 173 (1921) 306
- 30 - F. RIVENG
Bull. Soc. Chim. France 4 (1937) 1697
- 31 - CLAUNCH and JONES
Inorganic Syntheses (VII) 92
- 32 - FABREGUE
J. Pharm. Chim. 25 (1922) 341

33 - PICON

J. Pharm. Chim. 4 (1926) 530

34 - SUZUKI

J. Chem. Soc. Japon 74 (1953) 531

35 - SUZUKI

Sci. Repts Research Inst. Tohoku Imp. Univ. A 5 (1953) 153

36 - A. TAYLOR and H. SINCLAIR

Proc. Phys. Soc. London 57 (1945) 126

37 - G.B. WENGERT, R.C. WALKER, M.F. LONKS, J.A. STENGER

Anal. Chem. 24 (1952) 1636

38 - G.W.C. MILNER, J.W. EDWARD

Anal. Chim. Acta 18 (1958) 513

39 - G. CHARLOT

Les méthodes de la chimie analytique 926

40 - M. PARIS, J. DELSEY

C.R. Acad. Sci. Paris 269 C (1969) 520

41 - J. DELSEY

Thèse LYON 1971

42 - W.R. DOUGHMAN, A.P. SULLIVAN et R.C. HIRT

Anal. Chem. 30 (1958) 1924

43 - B.H. ECCLESTON, M.L. WHISMAN

Anal. Chem. 28 (1965) 545

44 - J. TUDO

Thèse LILLE 1964

45 - R. LYDEN

Z. anorg. Khim. 38 2 (1965) 411

- 46 - C.N. REILLEY et R.W. SCHMID
Anal. Chem. 30 (1958) 947
- 47 - M. LEGRAND
Thèse LYON 1967
- 48 - J. RONDEAU
Thèse LYON 1967
- 49 - C. DUBOIS
Chim. Analytique Vol. 48 n° 10 (1966) 559
- 50 - C. ADOLPHE
Ann. Chim. t. 10 (1965) 271
- 51 - F. BERTAUT et F. FORRAT
C.R. Acad. Sci. Paris 237 (1953) 1654
- 52 - F. BERTAUT et F. FORRAT
C.R. Acad. Sci. Paris 242 (1956) 382
- 53 - F. BERTAUT et F. FORRAT
C.R. Acad. Sci. Paris 243 (1956) 1219
- 54 - S. GELLER
Acta Crysta 10 (1957) 243
- 55 - S.J. SCHNEIDER, R.S. ROTH et J.L. WARING
J. Res. Nat. Bur. Stand 65 A (1961) 345
- 56 - M. MAREZIO, J.P. REMEIKA et P.D. DERNIER
Nat. Res. Bull. Vol. 1 (1966) 247
- 57 - M. MAREZIO, J.P. REMEIKA et P.D. DERNIER
Inorg. Chem. Vol. 7 n° 7 (1968) 1337
- 58 - V.M. GOLDSCHMIDT
Shifter Norske Videnskopf Akad. Orlo Naturv. KL n°2 (1926)

- 59 - F. BERTAUT et F. FORRAT
J. Phys. Rad. 17 (1956) 48
- 60 - H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et J.L. BERDOT
Bull. Soc. Chim. 4 (1967) 1206
- 61 - I. WARSHAW, R. ROY
Inorg. Chem. 1-3 (1962) 71
- 62 - J.W. REED, A.B. CHASE
Acta Cryst. 15 (1962) 812
- 63 - H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et J.L. BERDOT
Bull. Soc. Chim. 8 (1967) 2886
- 64 - H.S. YODER, M.L. KEITH
Bull. Geol. Soc. Amer. 61 (1950) 1516
- 65 - T. MOELLER, G.L. KING
J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 6060
- 66 - M. MAREZIO, J.P. REMEIK, A. JAYARAMAN
J. of Chem. Phys. 45 5 (1966) 1821
- 67 - S. GELLER
Acta Cryst. 10, (1957) 243
- 68 - B.V. MILL
Kristallographiya 12 (1) (1967) 158
- 68 bis - G. SALLAVUARD, G. SZABO, R.A. PARIS
C.R. Acad. Sci. Paris 268 (1969) 1050
- 69 - E.F. BERTAUT, J. MARESCHAL
C.R. Acad. Sci. Paris 257 (1963) 867
- 70 - G. BOULON, F. GAUME-MAHN, J. JANIN et D. CURIE
Revue d'optique 12 (1967) 617

- 71 - G. BOULON, J. JANIN, F. GAUME-MAHN
C.R. Acad. Sc. Paris 267 (1968) 340
- 72 - G. BOULON, C. PEDRINI, F. GAUME-MAHN, J. LORIER
C.R. Acad. Sc. Paris 269 (1969) 133
- 73 - G. BOULON
Journal de Physique 32 (1971) 333
- 74 - B. JACQUIER, G. BOULON, G. SALLAVUARD, F. GAUME-MAHN
J. Sol. State Chem. (à paraître)
- 75 - M. PICON, J. FLAHAUT
C.R. Acad. Sc. Paris 245 (1957) 229
- 76 - C. ADOLPHE
Ann. Chim. 10 (1965) 271
- 77 - M. GUITTARD
C.R. Acad. Sc. Paris 261 (1965) 2109
- 78 - BILTZ
Z. anorg. Chem. 71 (1911) 427
- 79 - M. PATRIE
Thèse Pharmacie PARIS 1957
- 80 - J. FLAHAUT, M. GUITTARD
C.R. Acad. Sc. Paris 243 (1956) 1220
- 81 - M. GUITTARD
Thèse Pharmacie PARIS 1957
- 82 - M. PICON, M. PATRIE
C.R. Acad. Sc. Paris 243 (1956) 1769
- 83 - L. DOMANGE, J. FLAHAUT, M. GUITTARD
C.R. Acad. Sc. Paris 249 (1959) 697

- 84 - J. FLAHAUT, M. GUITTARD, J. LORIER, M. PATRIE
C.R. Acad. Sc. Paris 245 (1957) 2291
- 85 - J. FLAHAUT, M. GUITTARD, M. PATRIE
Bull. Soc. Chim. (1959) 1917
- 86 - S.A. RING and M. TECOTZKY
Inorg. Chem. Vol 3 n° 2 (1964) 182
- 87 - A.W. WEBB and TRACY HALL
Inorg. Chem. Vol 9 n° 5 (1970) 1084
- 88 - W. KLEMM, K. MEISEL et H.U. VOGEL
Z. anorg. Chem. 190 (1930) 123
- 89 - MUTHMANN et STUTZEL
Ber. 32 (1899) 341
- 90 - PICON et COGNE
Bull. Soc. Chim. 51 (1932) 94
- 91 - EASTMANN
J. am. Chem. Soc. 72 (1950) 2248, 73 (1951) 389
- 92 - ZACHARIASEN
Acta cryst. (1948) I - 265, (1949) II - 57
- 93 - BANKS, SRIPP, NEWKIRP et WARD
J. am. Chem. Soc. 74 (1952) 2450
- 94 - Mme M. PATRIE
Thèse Pharmacie PARIS 1957
- 95 - Melle GUITTARD
Thèse Pharmacie PARIS 1957
- 96 - M. PICON, L. DOMANGE, J. FLAHAUT, M. GUITTARD et M. PATRIE
Bull. Soc. Chim. 2 (1960) 221

- 97 - J. FLAHAUT, P. LARUELLE, M.P. PARDO, M. GUITTARD
Bull. Soc. Chim. (1965) 1399
- 98 - A.W. SLEIGHT et C.T. PREWITT
Inorg. Chem. Vol. 7 n° 11 (1968) 2282
- 99 - TIEN VO VAN
Thèse PARIS 1968
- 100 - J. FLAHAUT et M. GUITTARD
C.R. Acad. Sc. Paris 243 (1956) 1210
- 101 - J. FLAHAUT, L. DOMANGE, M.P. PARDO
C.R. Acad. Sc. Paris 258 (1964) 591
- 102 - J.P. DISMUKES et J.G. WHITE
Inorg. Chem. 3 (1964) 1220
- 103 - D. CARRE, P. LARUELLE, P. BESANÇON
C.R. Acad. Sc. Paris 270 (1970) 537
- 104 - EASTMANN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LOFGREN
J. Am. Chem. Soc. 34 (1951) 128
- 105 - P. BESANÇON
C.R. Acad. Sc. Paris 267 C (1968) 1130
- 106 - N.L. EATOUGH, A.W. WEBB, H. TRACY HALL
Inorg. Chem. Vol 8 n° 10 (1969) 2069
- 107 - P.W. GILLES et N.L. LOFGREN
J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 2248
- 108 - C.T. PREWITT et A.W. SLEIGHT
Inorg. Chem. Vol. 7 n° 6 (1968) 1090
- 109 - L. DOMANGE, J. FLAHAUT, M. GUITTARD
C.R. Acad. Sc. Paris 249 C (1955) 697

- 110 - KLEMM et SENFF
Z. anorg. Chem. 241 (1939) 259
- 111 - G. SALLAVUARD, R.A. PARIS
C.R. Acad. Sc. Paris 271 C (1970) 1460
- 112 - L. DOMANGE, J. FLAHAUT, M. PATRIE
Bull. Soc. Chim. (1960) 229
- 113 - J. FLAHAUT, L. DOMANGE, M. PATRIE
C.R. Acad. Sc. Paris 247 (1958) 1866
- 114 - G.H. EFENDIEV, Z. SH. KARAEV, I.O. NASIBOV
Izvest. Akad. Nauk. SSSR 28 (1964) 1103
- 115 - G.H. EFENDIEV, Z. SH. KARAEV, I.O. NASIBOV
Azerbajdzk. Khim. Zh. 1 (1964) 125, 4 (1964) 111
- 116 - Z. SH. KAREAV
Izvest. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat. 2 (1966) 1322
- 117 - M. ABDULLAEV et coll.
Izvest. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat. 10 (1968) 1813
- 118 - DANUTA de SAINT GINIEZ, P. LARUELLE, J. FLAHAUT
C.R. Acad. Sc. Paris 267 C (1968) 1029
- 119 - M. PATRIE, M. GUITTARD
C.R. Acad. Sc. Paris 268 C (1969) 1136
- 120 - A. MICHELET, J. FLAHAUT
C.R. Acad. Sc. Paris 296 C (1969) 1203
- 121 - G. COLIN, J. FLAHAUT
C.R. Acad. Sc. Paris 270 C (1969) 488
- 122 - J. FLAHAUT, L. DOMANGE, M. PATRIE
Bull. Soc. Chim. (1962) 2048

- 123 - F.L. CARTER
Rare earth research III (1965) 495
- 124 - J. FLAHAUT, P. LARUELLE
" Progress in the Science and technology of the rare earths "
III (1968)
- 125 - M. PATRIE, J. FLAHAUT
C.R. Acad. Sc. 264 C (1967) 395
- 126 - J. FLAHAUT
" Progress in the science and technology of the rare earths " III
(1968) 232
- 127 - M. PATRIE, J. FLAHAUT, L. DOMANGE
Revue des hautes températures 2 (1965) 187
- 128 - J. FLAHAUT, L. DOMANGE, M. PATRIE
Bull. Soc. Chim. (1961) 1887
- 129 - ADOLPHE
Annales de Chimie 10 13 (1965) 271
- 130 - R.W.G. WYCKOFF
Crystal structures Interscience publishers (1963)
- 131 - TIEN VO VAN, P. KHODADAD
Bull. Soc. Chim. 8 - 9 (1970) 2888
- 132 - R. BALLESTRACCI
C.R. Acad. Sc. Paris 264 B (1967) 1736
- 133 - L.G. SILLEN et K. LUNDBORG
Z. anorg. allgem. Chem. 252 (1943) 2
- 134 - G. BLASSE
J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 1488

- 135 - R. BALLESTRACCI
Mat. Res. Bull. Juillet 1967
- 136 - J. MARESCHAL et R. BALLESTRACCI
Mat. Res. Bull. Octobre 1967
- 137 - MOSANDER
Pogg. Ann. 11 (1827) 412
- 138 - J. STERBA
Ann. Chim. Phys. 2 (1904) 212
- 139 - W. BILTZ
Berichte 41 (1908) 3341
- 140 - E.D. EASTMANN, L. BREWER, L.A. BROMLEY, P.W. GILLES, W.L. LOFGREN
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 3896
- 141 - W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst. 2 (1949) 60
- 142 - J. FLAHAUT et E. ATTAL
C.R. Acad. Sc. Paris 238 C (1954) 682
- 143 - J. FLAHAUT et M. GUITTARD
C.R. Acad. Sc. Paris 241 C (1955) 516
- 144 - M. PICON, M. PATRIE
C.R. Acad. Sc. Paris 242 C (1956) 516
- 145 - J. FLAHAUT, M. GUITTARD, J. LORIERIS et M. PATRIE
C.R. Acad. Sc. Paris 245 C. (1957) 2291
- 146 - J. FLAHAUT, M. GUITTARD, M. PATRIE
Bull. Soc. Chim. France (1958) 990
- 147 - H.A. EICK
J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 43

- 148 - J.J. PITHA, A.L. SMITH et R. WARD
J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 1870
- 149 - T. MOELLER
" The Chemistry of lanthanides "
Rheinhold Publishing Corporation (1963) 20
- 150 - " Handbook of chemistry and Physics "
47 th edition (1967) F 124
- 151 - J. DESCOS et J. PÂRIS[^]
C.R. Acad. Sc. Paris (1970) 706

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	3
<u>CHAPITRE PREMIER - LE PRECURSEUR</u>	9
I-1 - Choix du complexe de départ	11
I-2 - Citrates simples des terres rares	12
I-2-1 - Préparation	12
I-2-2 - Solubilité des citrates des terres rares	13
I-2-3 - Décomposition thermique des citrates lanthanidiques	16
I-3 - Citrates simples des métaux associés	21
I-3-1 - Citrate d'aluminium	21
I-3-2 - Citrate de gallium	22
I-3-3 - Citrate de manganèse	23
I-3-4 - Citrate de vanadium	24
I-3-5 - Citrate de bismuth	24
I-3-6 - Citrates de zinc, de mercure de plomb et de cadmium	24
I-3-7 - Citrate d'argent	25
I-3-8 - Citrates des métaux alcalino-terreux et de magnésium	25
I-4 - Citrates mixtes	26
I-4-1 - Préparation	26
I-4-2 - Propriétés	27

	Page
I-4-2-1 - Solubilité	27
I-4-2-2 - Analyse chimique	28
I-4-2-3 - Décomposition thermique	28
<u>CHAPITRE SECOND - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES</u>	33
II-1 - Analyse thermogravimétrique	35
II-2 - Analyse thermique différentielle	35
II-3 - Traitements thermiques	36
II-3-1 - Traitements thermiques à l'air	36
II-3-2 - Traitements thermiques en atmosphère contrôlée.	36
II-3-2-1 - Dispositif de sulfuration	37
II-3-2-2 - Dispositif de désulfuration	40
II-4 - Analyse radiocristallographique	42
II-5 - Analyses chimiques	44
II-5-1 - Dosages des terres rares	44
II-5-2 - Dosage du soufre	46
II-5-2-1 - Grillage sous oxygène	46
II-5-2-2 - Oxydation en solution	49
II-5-2-3 - Décomposition acide	49
II-5-3 - Détermination des éléments métalliques non lanthanidiques	51
<u>CHAPITRE TROISIEME - ETUDE DES GALLATES LANTHANIDIQUES</u>	53
III-1 - Aperçu bibliographique sur les différents gallates des terres rares	55
III-1-1 - Composés 1 : 1 du type pérovskite	56
III-1-2 - Composés 3 : 5 du type grenat	59
III-1-3 - Composés 2 : 1 et 3 : 1	59

	Page
III-2 - Préparations habituelles des oxydes mixtes	
gallium - terre rare	60
III-2-1 - Méthode céramique	60
III-2-2 - Autres méthodes	60
III-3 - Etude des gallates de formule LnGaO_3	61
III-3-1 - Préparation et analyse du précurseur	61
III-3-2 - Monogallates des lanthanides légers (La à Eu inclus)	66
III-3-3 - Gallates des lanthanides lourds	72
III-4 - Solutions solides	72
III-4-1 - Solutions solides hexagonales	72
III-4-1-1 - Solutions solides $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$	73
III-4-1-2 - Solutions solides $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{GaO}_3$	73
III-4-1-3 - Solutions solides $\text{Pr}_x\text{Eu}_{1-x}\text{GaO}_3$	74
III-4-1-4 - Solutions solides $\text{LnGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$	75
III-4-2 - Solutions solides pérovskites	76
III-5 - Etude de la photoluminescence de LaGaO_3 (Bi)	77
III-5-1 - Spectres d'excitation	77
III-5-2 - Spectres d'émission	77
III-5-3 - Durées de vies	79
III-5-4 - Attribution	80
III-6 - Etude des gallates de formule $\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	81
<u>CHAPITRE QUATRIEME - ETUDE DES SULFURES SIMPLES DES LANTHANIDES</u>	83
IV-1 - Introduction	85

	Page
IV-2 - Etude des polysulfures des terres rares légères	88
IV-2-1 - Aperçu bibliographique	88
IV-2-2 - Préparation des polysulfures des lanthanides légers	90
IV-3 - Solutions solides des polysulfures des terres rares légères	90
IV-4 - Etude des sesquisulfures des lanthanides légers (europium exclu)	92
IV-4-1 - Aperçu bibliographique	92
IV-4-2 - Préparations habituelles	95
IV-4-2-1 - Action directe du soufre sur le métal	95
IV-4-2-2 - Dissociation thermique des sulfures supérieurs	95
IV-4-2-3 - Action de H_2S sur le métal	95
IV-4-2-4 - Action de H_2S sur les oxydes	96
IV-4-3 - Résultats expérimentaux d'application de notre méthode	96
IV-4-3-1 - Sesquisulfures α	96
IV-4-3-2 - Solutions solides de sesquisulfures α	98
IV-4-3-3 - Sesquisulfures γ	98
IV-4-3-4 - Cas de l'euporium	99
<u>CHAPITRE CINQUIEME - ETUDE DE QUELQUES SULFURES MIXTES A BASE DE LANTHANIDES</u>	103
V-1 - Etude de quelques sulfures mixtes de formule générale $A_6B_2C_2S_{14}$	105
V-1-1 - Aperçu bibliographique	105
V-1-2 - Résultats expérimentaux	106

	Page
V-1-2-1 - Cas de l'aluminium	107
V-1-2-2 - Cas du gallium	108
V-1-2-3 - Cas du vanadium et du manganèse	109
V-2 - Etude des sulfures mixtes possédant la structure du tétraphosphure de thorium	112
V-2-1 - La structure Th_3P_4	112
V-2-2 - Composés des métaux alcalino-terreux avec les lanthanides légers	116
V-2-2-1 - Préparation	116
V-2-2-2 - Résultats expérimentaux	117
V-2-3 - Composés du plomb	120
V-2-4 - Composés du magnésium et du manganèse	121
V-2-5 - Interprétation	121
V-3 - Etude de quelques sulfures mixtes à base d'euporium et possédant la structure cubique, type NaCl	124
V-3-1 - Généralités	124
V-3-2 - Préparation	125
V-3-3 - Cas des alcalino-terreux	125
V-3-4 - Cas du plomb et de cadmium	127
 <u>CHAPITRE SIXIEME - ETUDE DES OXYSULFURES LANTHANIDIQUES ET DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES</u>	 129
VI-1 - Introduction bibliographique	131
VI-2 - Préparations habituelles des oxysulfures	132
VI-2-1 - Sulfuration partielle de l'oxyde	132
VI-2-2 - Oxydation des sesquisulfures	133
VI-2-3 - Combinaison directe du sesquisulfure et du sesquioxyde	133
VI-2-4 - Autres méthodes	134
VI-2-5 - Procédés utilisés dans ce travail	135

	Page
VI-2-5-1 - Sulfuration directe	135
VI-2-5-2 - Procédé par oxydodésulfuration	136
VI-3-1 - Composés obtenus par sulfuration directe	140
VI-3-2 - Composés obtenus par oxydodésulfuration	143
VI-4 - Solutions solides d'oxysulfures	144
VI-4-1 - Etude des solutions solides de formule $(La_x Pr_{1-x} O)_2 S$	145
VI-4-2 - Etude des solutions solides de formule $(La_x Eu_{1-x} O)_2 S$	146
VI-4-3 - Etude des solutions solides de formule $(La_x Yb_{1-x} O)_2 S$	148
Annexe - Rayons ioniques des éléments considérés dans ce travail.	149
CONCLUSIONS GENERALES	151
BIBLIOGRAPHIE	159
TABLE DES MATIERES	173

Vu.

Les membres du jury :

R.A. PARIS

J. CUEILLERON

F. GAUME - MAHN

J. PARIS

J. FLAHAUT

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de CHIMIE - BIOCHIMIE

Prof. D.C. GAUTHERON

D. GAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 15 septembre 1971

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN

